

- [2] P. G. Jones, D. Schomburg, H. Hopf, V. Lehne, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, *48*, 2203; D. R. Bruss, R. Larsen, R. J. Walsh, J. Fait, B. P. Mundy, R. A. Ekeland, A. Fitzgerald, *ibid.* **1987**, *43*, 1932; W. Herz, N. Kumar, J. F. Blount, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1785. Möglicherweise liegen H-verbrückte O<sub>3</sub>-Ringe auch in Triphenylmethanol (Tritylalkohol) vor, das im Kristall tetraedrische Tetramere mit Tetraedern nahe benachbarter Sauerstoffatome bildet; die alkoholischen H-Atome dieser Struktur konnten jedoch nicht sicher lokalisiert werden (vermutlich fehlgeordnet): G. Ferguson, J. F. Gallagher, C. Glidewell, J. N. Low, S. N. Scrimgeour, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, *48*, 1272.
- [3] N. Puglino, R. J. Saykally, *Science* **1992**, *257*, 1937; K. Liu, J. G. Loeser, M. J. Elrod, B. C. Host, J. A. Rzepiela, N. Puglino, R. J. Saykally, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3507; D. J. Wales, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11180; F. B. van Duijneveldt, M. de Groot-den Hartog, J. G. C. M. Duijneveldt-van de Rijdt, *Croat. Chim. Acta* **1992**, *65*, 1; E. Honegger, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2582; J. C. Owicki, L. L. Shipman, H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1794.
- [4] A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, **1973**, Kap. IA.6.
- [5] Im weiteren Sinne sind alle nichtzentrosymmetrischen Kristallstrukturen polar, im engeren Sinn nur solche, die ein permanentes Dipolmoment zulassen. Letztere umfassen die zehn Kristallklassen  $C_1$ ,  $C_s$ ,  $C_2$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_3$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_4$ ,  $C_{4v}$ ,  $C_6$  und  $C_{6v}$  [6]. Die Kristallstruktur von **1** ist also auch im engeren Sinn polar (Kristallklasse  $C_3$ , kristallographische  $C_3$ -Achse ist polare Achse).
- [6] *International Tables for Crystallography, Vol. A, Space Group Symmetry* (Hrsg.: T. Hahn), Reidel, Dordrecht, **1987**, S. 788.
- [7] Quantitative Angaben zur Häufigkeit von zentrosymmetrischen Molekülen, die in nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren, würde die mühsame Einzelspektroskopie sämtlicher bekannter nichtzentrosymmetrischer Kristallstrukturen erfordern. Um einen ersten Anhaltspunkt zu gewinnen, haben wir die Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr. 33) herausgegriffen und mit Hilfe der *Cambridge Structural Database CSD* (F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 146) sämtliche Kristallstrukturen dieser Symmetrie inspiziert. Diese Raumgruppe wurde gewählt, da sie mit 1834 Eintragungen in der CSD (Stichtag 3. Jan. 1994) relativ häufig vorkommt und achiral ist (Vermeidung chiraler Naturstoffe). Mit einiger Zuverlässigkeit ließen sich elf nahezu zentrosymmetrische Molekülstrukturen in  $Pna2_1$  finden (Häufigkeit 0.6%; CSD-Codes: DIBXIV, DMXPCR10, DMXPMO10, FAHNO05, FETCOW, FUYMIV, IMZNCU, KILWOR, SIKRIN, SIWDEH01, THUPDC01). Ein rein organisches Beispiel ist die  $\beta$ -Form von 9,9'-Anthrill (H.-D. Becker, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 181). Interessanterweise fanden sich darüber hinaus in  $Pna2_1$  35 nichtzentrosymmetrische, polare Molekülstrukturen, die als nahezu zentrosymmetrische, schwach gebundene Dimere vorliegen (H-Brücken, Dipol- und van der Waals-Kräfte; Häufigkeit 1.9%; CSD-Codes: BAAANL10, BDMGCO10, BEPPUH, BOTYUE, BZCBAP, DAFPUV, DUMTAG, FAWTAY10, FAYGAN01, FOPMOM, GAXJIY, GESCAL, GIKDIN, HXMHCH10, JOXDAB, JUJXUH, JUJYAO, JUNFUT, KACDOH, KEDDIG, KEVFUM, KOCYIK, KOYHEL, KUFHIC, MAMBRF, SEPPIM, SLFNMA02, SUCHED, TMSUL10, TOLDIN, TORDAZ, VAVKEI, VOVRED, VOVTEF, VOYJOO). Die entsprechenden Elementarzellen enthalten hierbei acht Moleküle, d. h. ein zentrosymmetrisches Dimer pro asymmetrische Einheit. Ein Beispiel eines entsprechenden H-verbrückten, zentrosymmetrischen Dimers in  $Pna2_1$  ist ein Diphenyltriazolon (A. D. Rac, C. G. Ramsay, P. J. Steel, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 419). Es ist anzumerken, daß bei der Analyse und Beurteilung solcher Kristallstrukturen Vorsicht geboten ist: Oft lassen sich die fraglichen nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen nicht eindeutig aus den systematischen Reflexauslöschungen ableiten, und die zentrosymmetrische Alternative muß dann anderweitig sicher ausgeschlossen werden (vgl. R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1986**, *42*, 193). Im vorliegenden Beispiel der Raumgruppe  $Pna2_1$  betrifft dies natürlich die zentrosymmetrische Alternative  $Pnam$  (bzw.  $Pnma$ , Nr. 62). Weiterhin sind Einflüsse von Kristallverzerrungen, Fehlern, schlechter Datenqualität und gegebenenfalls von nicht klar identifizierbaren, im Kristall eingebauten Lösungsmittelmolekülen zu beachten. Etwa 85% aller gebräuchlichen Lösungsmittel bestehen aus nichtzentrosymmetrischen, polaren Molekülen! Schließlich sind Strukturverfeinerungen beim Vorliegen von Pseudosymmetrien in der Regel von starken Parameterkorrelationen betroffen; vgl. jedoch Lit. [1].
- [8] Das Stapelungsmuster von hexagonalem Graphit (Schichtfolge ABAB...) ähnelt dem von **1**. Infolge der Planarität der Kohlenstoffschichten ist die Raumgruppensymmetrie von hexagonalem Graphit,  $P6_3/mmc$ , jedoch viel höher, nichtpolar und zentrosymmetrisch. Die Raumgruppe von **1**,  $P31c$ , ist eine Untergruppe von  $P6_3/mmc$ . Das Stapelungsmuster von (grauem)  $\alpha$ -Arsen weicht von dem von **1** ab und ist nichtpolar und zentrosymmetrisch (Schichtfolge ABCABC..., rhomboedrische Raumgruppe  $R\bar{3}m$ ); dies gilt ähnlich für rhomboedrischen Graphit (Raumgruppe ebenfalls  $R\bar{3}m$ ) [9].
- [9] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley, New York, **1974**; Krieger, Malabar, Florida, **1982** (Nachdruck).
- [10] N. W. Larsen, *J. Mol. Struct.* **1979**, *51*, 175.

## Magnetische Spineffekte auf Quantenausbeuten der Photooxidation von Komplexen des Ru<sup>II</sup>-tris(bipyridin)-Typs in Magnetfeldern bis zu 17.5 Tesla \*\*

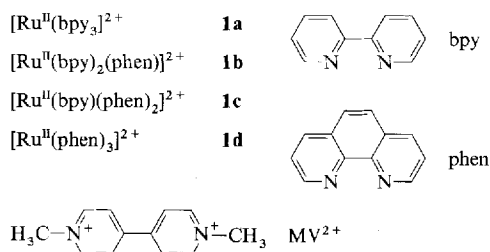
Dieter Bürßner, Hans-Joachim Wolff und Ulrich E. Steiner\*

Man kennt heute eine große Zahl von Magnetfeld- und magnetischen Isotopeneffekten auf Geschwindigkeiten und Ausbeuten chemischer Reaktionen<sup>[1]</sup>. Ihre Mechanismen hängen eng zusammen mit Polarisierungseffekten von Elektronen- und Kernspins, die durch chemische Reaktionen verursacht werden. Für diese Effekte haben sich die Akronyme CIDEP bzw. CIDNP eingebürgert. Das systematische Studium dieser Effekte ist Gegenstand der *Spinchemie*<sup>[2]</sup>. Eine wesentliche Voraussetzung dafür, daß sich Magnetfelder auf die Geschwindigkeiten chemischer Prozesse auswirken können, ist, daß Elektronenspinprozesse an chemische Reaktionsschritte angekoppelt sind. In einem Magnetfeld werden die Spinprozesse durch die Larmor-Präzession modifiziert, und dadurch kommt es möglicherweise zu einem Effekt auf die Gesamtkinetik. Allgemein kann man sagen, daß die Magnetfeldabhängigkeit des beobachteten kinetischen Effekts das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten inhärenter Prozesse (Spinprozesse und damit konkurrierende oder sich anschließende chemische Prozesse) und der Frequenz der Larmor-Präzession widerspiegelt. Typischerweise hat der Magnetfeldeffekt dort seine stärkste Abhängigkeit von der relativen Änderung des Feldes, wo Spinpräzession und interne Prozesse etwa gleich schnell sind (1 G (0.1 mT) entspricht einer Larmor-Präzessionsperiode von 0.36  $\mu$ s). Bei einem Mehrfachen dieses Feldwertes strebt der Magnetfeldeffekt einem Sättigungswert zu. Bei den meisten spinchemischen Experimenten wurden ziemlich schwache Magnetfelder (einige 100 Gauss) verwendet, da diese Feldstärke offenbar genügt, wenn die internen Spinprozesse von der Hyperfeinkopplung kontrolliert werden. Im allgemeinen ist die angewendete Feldstärke zumindest durch die übliche Laborausstattung zur Erzeugung variabler Magnetfelder begrenzt, nämlich Elektromagneten, mit denen man nur einige Tesla an magnetischer Induktion erzeugen kann. In wenigen spinchemischen Untersuchungen wurden bislang Felder mit supraleitenden Spulen erzeugt<sup>[3]</sup> oder gepulste Magnetfelder eingesetzt<sup>[4, 5]</sup>. In einer Publikation<sup>[6]</sup> wurden Magnetfeldeffekte bei einem einzigen sehr hohen Feldwert von 14.5 T, der mit einem Bitter-Magneten erreicht wurde, mit Effekten bei niedrigen Feldern verglichen, wobei sich allerdings nur relativ kleine Unterschiede zeigten. Wir berichten nun über die ersten Untersuchungen<sup>[7]</sup>, in welchen das Feld schrittweise vom Nullfeld bis zu einem höchsten Feld von 17.5 T variiert wird, und die magnetfeldabhängige Reaktionskinetik für ein System gemessen werden konnte, das die bislang höchsten beobachteten Sättigungsfelder zeigt. Entsprechend war es damit möglich, die bislang schnellsten chemischen Prozesse und Spinprozesse, die mit spinchemischen Methoden untersucht wurden, zu bestimmen.

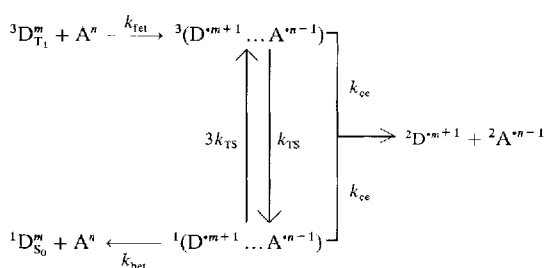
[\*] Prof. Dr. U. E. Steiner, D. Bürßner, H.-J. Wolff  
Fakultät für Chemie der Universität  
D-78434 Konstanz  
Telefax: Int. + 7531/88-3014

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dem Centre National de la Recherche Scientifique und der Max-Planck-Gesellschaft danken wir für die Möglichkeit, die Messungen am Hochfeldlabor in Grenoble durchzuführen, und Herrn Prof. G. Maret und Herrn A. Klasechka für ihre Unterstützung bei der Vorbereitung und Durchführung der Experimente in Grenoble.

Die von uns untersuchte Reaktion ist die Photooxidation der Komplexe **1a–1d** vom Ru<sup>II</sup>-tris(bipyridin)-Typ durch Methyl-



viologen (MV<sup>2+</sup>). Die relevanten Reaktionsschritte lassen sich in einem Schema zusammenfassen, das generell für Elektronentransferreaktionen mit photoangeregten Triplettzuständen gilt (Schema 1). Ein Elektronendonator im elektronisch angeregten



Schema 1.

Triplettzustand  $^3\text{D}^m$  ( $^3[\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}_3]^{2+}$ ) reagiert unter *Vorwärtsübertragung* eines Elektrons in einer diffusionskontrollierten Reaktion (Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{fet}}$ ) mit einem Elektronenacceptor  $\text{A}^n$  (MV<sup>2+</sup>) im elektronischen Grundzustand unter Bildung eines Radikationenpaares  $\text{D}^{m+1} \cdots \text{A}^{n-1}$  ( $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{L}_3]^{3+} \cdots \text{MV}^{\cdot+}$ ), das nachfolgend in die freien Radikationen dissoziieren kann (Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{ce}}$ , ce für cage escape) oder unter *Rückwärtselktronentransfer* im Lösungsmittelkäfig die Reaktanten im Grundzustand zurückbilden kann. Im Reaktionsschema wird angenommen, daß die Spinnultiplizität bei den Elektronentransferschritten erhalten bleibt. So entsteht das primäre Radikationenpaar (RIP) im Triplettzustand, und der Rückwärtselktronentransfer (mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{bet}}$ ) ist nur möglich nach einem Spinflip-Übergang in den entsprechenden Singlettzustand des RIP, ein Prozeß, der mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{TS}}$  abläuft, und aus statistischen Gründen mit  $3k_{\text{TS}}$  für den umgekehrten Spinprozeß. Ein externes Magnetfeld verändert die *Geschwindigkeit* der Spingleichgewichtseinstellung im RIP (nähere Einzelheiten siehe nachstehend) und beeinflusst dadurch die Effizienz des Rückwärtselktronentransfers sowie, indirekt, der Cage-escape-Effizienz  $\eta_{\text{ce}}$ , der Größe, die wir in unseren Experimenten messen.

Die Bezugsquellen, Darstellung und Reinigung der in dieser Untersuchung verwendeten Substanzen sind in Lit.<sup>[8,9]</sup> angegeben. Die Experimente wurden in einem Bitter-Magneten am Hochfeldlabor des MPI/CNRS in Grenoble durchgeführt. Der Magnetfeldeffekt auf die Ausbeute an freien Radikalen wurde mit einer photostationären Belichtungsmethode in einem kontinuierlichen Durchflusssystem untersucht. Nähere Einzelheiten zu dieser Technik finden sich in Lit.<sup>[10,11]</sup>. Die schnelle Abreaktion der MV<sup>·+</sup> Radikale durch homogene Rekombination mit

Ru<sup>III</sup> wurde durch Zusatz von  $2 \times 10^{-2}$  M Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) verhindert, das als „Opferdonor“ Ru<sup>III</sup> zu Ru<sup>II</sup> reduziert. Die Experimente wurden in wäßriger Lösung mit Konzentrationen von  $2 \times 10^{-5}$  M für die Komplexe und  $3 \times 10^{-3}$  M für MV<sup>2+</sup> durchgeführt. Weitere experimentelle Einzelheiten sind in Lit.<sup>[9]</sup> beschrieben.

Die beobachtete Magnetfeldabhängigkeit der Cage-escape-Effizienz  $\eta_{\text{ce}}$ , die genau der gemessenen Magnetfeldabhängigkeit der Quantenausbeute der photoinduzierten MV<sup>·+</sup> Radikalbildung entspricht, ist für die vier Komplexe **1a–1d** in Abbildung 1 dargestellt. Man erkennt einen ausgeprägten Ligandeneffekt auf die Magnetfeldempfindlichkeit, die beim Ersetzen der Bipyridin-Liganden durch Phenanthroline-Liganden in regelmäßigen Schritten abnimmt. Im Niederfeldbereich sind die mit dem Bitter-Magneten gemessenen Werte in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die wir mit einem Elektromagneten bis zu 3.3 T gemessen haben<sup>[9]</sup>. Für den weiteren Feldverlauf zeigen nun die neuen Experimente mit dem fünffach ausgedehnten Feldbereich, daß der Feldeffekt oberhalb von etwa 5 T klar in eine Sättigung übergeht.

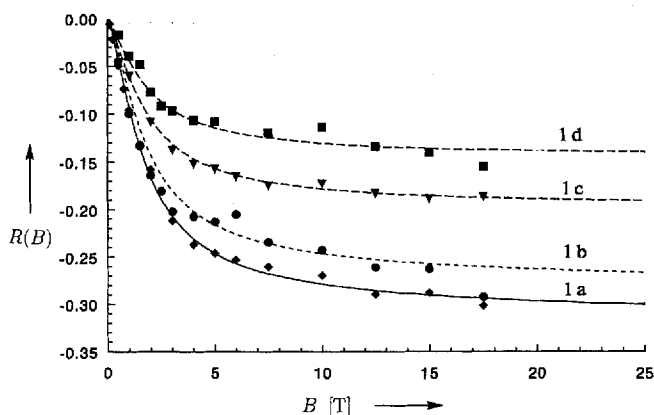


Abb. 1. Relativer Magnetfeldeffekt  $R(B) = (\eta_{\text{ce}}(B) - \eta_{\text{ce}}(0))\eta_{\text{ce}}(0)^{-1}$  auf die Quantenausbeute der MV<sup>·+</sup>-Radikalproduktion bei der Photoreaktion mit den Komplexen **1a–1d**. Die Kurven sind Ergebnisse der Simulationsrechnungen der Magnetfeldabhängigkeit von  $\eta_{\text{ce}}$  mit den in Tabelle 1 angegebenen Parametern.

Die beobachtete Feldabhängigkeit kann durch Simulationsrechnungen auf der Basis eines kürzlich von uns beschriebenen theoretischen Modells<sup>[9,12]</sup> ausgezeichnet werden. Kurzgefaßt läßt sich unser theoretisches Modell wie folgt charakterisieren: Um den Spinzustand im primären RIP ( $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{L}_3]^{3+} \cdots \text{MV}^{\cdot+}$ ) zu beschreiben, benützen wir das Konzept des effektiven Spins, das es ermöglicht, in formal einfacher Weise des stark Spin-Bahn-gekoppelten Ru<sup>III</sup>-Grundzustandes in seiner Low-spin-d<sup>5</sup>-Elektronenkonfiguration Rechnung zu tragen. Änderungen des RIP-Spinzustandes werden bestimmt durch die schnelle Relaxation des effektiven Spins an Ru<sup>III</sup>, die wir durch eine feldunabhängige Relaxationszeit  $\tau_s = T_1 = T_2$  beschreiben (im Nullfeld ist der Wert der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{TS}}$  in Schema 1 gleich  $(4\tau_s)^{-1}$ ), und durch die Zeeman-Wechselwirkung, die aufgrund des stark anisotropen g-Tensors an Ru<sup>III</sup> einen schnellen Verlust der Spinkorrelation zwischen dem effektiven Spin am Komplex und dem Spin am MV<sup>·+</sup> bewirkt. Cage escape des RIP und Rückwärtselktronentransfer werden mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{ce}}$  bzw.  $k_{\text{bet},i}$  als chemische Prozesse behandelt, die einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgen, wobei wir individuelle Geschwindigkeitskonstanten für den Rückwärtselktronentransfer aus den vier (mit  $i$  indizierten) Spinsubzuständen des Paares ansetzen. Diese individuellen Ge-

schwindigkeitskonstanten ergeben sich als Produkte aus der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{bet}}$  eines hypothetisch spinerlaubten Prozesses und dem individuellen Singlettcharakter  $p_{s,i}$  des entsprechenden Spinsubzustandes, von welchen einer im wesentlichen Singlettcharakter, drei im wesentlichen Tripletcharakter aufweisen. Die Effizienz des cage escape und dessen Magnetfeldabhängigkeit werden durch numerische Lösung einer entsprechenden stochastischen Liouville-Gleichung und Mittelung des Resultats über alle Orientierungen des  $\text{Ru}^{\text{III}}$ -Komplexes berechnet.

Die zur Simulation der beobachteten Magnetfeldeffekte verwendeten Werte der  $g$ -Tensoren für die  $\text{Ru}^{\text{III}}$ -Komplexe stammen aus ESR-Spektren, die bei tiefer Temperatur in einer festen Lösungsmittelmatrix aus Acetonitril/Schwefelsäure<sup>[13]</sup> aufgenommen wurden. Die Geschwindigkeitskonstanten  $\tau_s^{-1}$ ,  $k_{\text{ce}}$  und  $k_{\text{bet}}$  wurden dagegen als empirische Fitparameter behandelt. Es stellte sich heraus, daß, um den Absolutwert von  $\eta_{\text{ce}}(0)$  (Cage-escape-Effizienz im Nullfeld) und seine volle Magnetfeldabhängigkeit innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen zu reproduzieren, alle drei Fitparameter innerhalb einer Fehlerbreite von  $\pm 20\%$  eindeutig festgelegt werden können. Dadurch gibt uns diese Methode die Möglichkeit, die absoluten Werte von  $\tau_s^{-1}$ ,  $k_{\text{ce}}$  und  $k_{\text{bet}}$  ziemlich genau zu bestimmen, ohne daß irgendwelche einschränkenden Zusatzbedingungen zu diesen Parametern bei der Rechnung berücksichtigt werden müssen. Die für die vier Komplexe erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Da sich die vier Spinsubzustände des primären RIP kinetisch unterscheiden, ist die Gesamtkinetik des RIP nicht wirklich monoexponentiell. Man kann jedoch eine effektive Gesamtabklingzeit  $\tau_{\text{eff}}$  definieren [Gl. (a)].

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\eta_{\text{ce}}}{k_{\text{ce}}} \quad (\text{a})$$

Wie man anhand von Tabelle 1 sieht, liegt  $\tau_{\text{eff}}$  im Bereich von 100 ps. Unter den Bedingungen einer diffusionskontrollierten Bildung des RIP in einer homogenen Reaktion wie in unseren Experimenten wäre es unmöglich, das RIP direkt mit ps-Zeitauflösung zu beobachten, da auch mit der höchstmöglichen Acceptorkonzentration die Zeit für die Bildung des RIP nicht unter einige Nanosekunden gesenkt werden kann. Eine direkte Beobachtung des RIP ist jedoch möglich und wurde für eine Reihe chemisch verknüpfter Systeme aus Elektronendonoren und -acceptoren (Dyaden) beschrieben, in welchen die Geschwindigkeit des Vorwärtselektronentransferschrittes nicht durch Diffusion begrenzt wird (siehe Lit.<sup>[14]</sup>). In einer Untersuchung mit ps-Zeitauflösung an Dyaden aus einem Elektronendonoren des  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -tris(bipyridin)-Typs und einem Elektronenacceptor vom Typ des Methylviologens, die mit einem kovalenten Spacer aus einem oder zwei  $\text{CH}_2$ -Kettengliedern verbunden waren, beob-

achteten Yonemoto et al.<sup>[15]</sup> RIP-Lebensdauern zwischen 8.5 und 70 ps, je nach der Zahl  $n$  der Kettenglieder und der thermodynamischen Triebkraft des Rückwärtselektronentransfers  $\Delta G_{\text{bet}}^0$ . Für  $n = 2$  und  $\Delta G_{\text{bet}}^0 = -1.65$  eV, eine Situation, die man als gut vergleichbar mit dem Fall des RIP, wie es sich in unserer Reaktion durch freie Diffusion bildet, ansehen kann, kommt der beobachtete Wert von 70 ps ziemlich nahe an die Werte, die wir mit unserer spinchemischen Methode bestimmen. Die ps-Untersuchungen der Dyaden stützen also die Schlußfolgerungen aus unseren spinchemischen Untersuchungen. Über das Resultat der ps-Untersuchung hinausgehend liefert jedoch der spinchemische Ansatz eine zusätzliche, äußerst wichtige Information hinsichtlich der Natur des Prozesses, der die effektiv beobachtbare Zerfallszeit des RIP tatsächlich bestimmt. Dies gilt nicht nur für unsere frei diffundierenden Systeme, sondern ist auch für die Dyaden anzunehmen. Die hier beschriebenen Magnetfeldeffekte sind ein Beweis dafür, daß der Rückwärtselektronentransfer insgesamt ein Zweischrittprozeß ist, bestehend aus einem Spinumwandlungsprozeß, dem ein spinerhaltender Elektronentransferschritt folgt. Mit der Beziehung (b)

$$\tau_{\text{bet, eff}} = \frac{\eta_{\text{ce}}}{(1 - \eta_{\text{ce}})k_{\text{ce}}} \quad (\text{b})$$

können wir aus unseren Ergebnissen die Lebensdauern berechnen, die man für unsere RIP beobachten würde, wenn man den cage escape verhindern könnte. Der Vergleich dieser Werte mit  $\tau_{\text{bet}} = k_{\text{bet}}^{-1}$ , der Zeitkonstanten des spinerlaubten Rückwärtselektronentransfers, zeigt klar, daß die  $\tau_{\text{bet, eff}}$ -Werte signifikant größer sind, was bedeutet, daß die beobachtete Lebensdauer sehr stark vom Spinrelaxationsprozeß bestimmt sein muß. Aus dieser Schlußfolgerung ergibt sich, daß die RIP-Lebensdauern, die man in Experimenten mit ps-Zeitauflösung direkt mißt, noch nicht unmittelbar im Rahmen der Elektronentransfertheorie diskutiert werden können, sondern zunächst eine Zerlegung in den spinabhängigen und den spinunabhängigen Anteil erforderlich ist. Der spinchemische Weg, wie er hier demonstriert wurde, scheint die einzige Möglichkeit zu sein, um eine solche Separation zu erreichen. Es sollte daher eine große experimentelle Herausforderung sein, unsere Schlußfolgerungen durch eine direkte Beobachtung des Magnetfeldeffekts auf die Zerfallszeit dyadischer RIP in Experimenten mit ps-Zeitauflösung zu verifizieren.

Für  $k_{\text{ce}}$  wird üblicherweise ein Wert von  $5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ , wie er aus der Eigen-Debye Gleichung abgeschätzt werden kann, als Bezugswert angegeben<sup>[16]</sup>. Die  $k_{\text{ce}}$ -Werte, die sich aus unserer Analyse ergeben, sind von der gleichen Größenordnung. Eine Abweichung um einen Faktor 2–3 scheint akzeptabel angesichts der Annahmen, die man bei der Anwendung des Eigen-Debye-Diffusionsmodells macht. Darüber hinaus können wir feststellen, daß die leichte Abnahme von  $k_{\text{ce}}$ , die man beobach-

Tabelle 1. Charakteristische Reaktionsparameter für das primäre Radikalpaar  $\text{Ru}^{\text{III}}$ -Komplex/ $\text{MV}^{\cdot+}$ .

Liganden	Parameter									
	$\Delta G_{\text{bet}}^0$ [eV] [a]	$\eta_{\text{ce}}$ [a]	$g_{\perp}$ [b]	$g_{\parallel}$ [b]	$k_{\text{ce}}$ [ $\text{ns}^{-1}$ ] [c]	$k_{\text{bet}}$ [ $\text{ns}^{-1}$ ] [c]	$\tau_s$ [ps] [c]	$\tau_{\text{eff}}$ [ps] [d]	$\tau_{\text{bet}}$ [ps] [e]	$\tau_{\text{bet, eff}}$ [ps] [f]
(bpy) <sub>3</sub>	−1.70	0.19	2.60	1.18	2.3 [g]	78 [g]	26.7 [g]	83	12.8	102
(bpy) <sub>2</sub> (phen)	−1.70	0.19	2.60	1.18	2.2	66	23.5	86	15.2	107
(bpy) (phen) <sub>2</sub>	−1.71	0.18	2.54	0.95	1.9	46	21.3	95	21.7	116
(phen) <sub>3</sub>	−1.71	0.19	2.53	0.90	1.5	32 [g]	19.2 [g]	127	31.2	156

[a] Daten aus Lit. [9]. [b] Daten aus Lit. [13]. [c] Aus einer Simulation der Magnetfeldabhängigkeit von  $\eta_{\text{ce}}$ . [d] Gleichung (a). [e]  $\tau_{\text{bet}} = k_{\text{bet}}^{-1}$ . [f] Gleichung (b). [g] Kleinere Abweichungen von unseren vorläufigen Werten in [7] sind bedingt durch die nunmehr erfolgte Verwendung genauerer Werte für die  $g$ -Tensor-Komponenten. Wir benützen hier für jeden Komplex individuell bestimmte experimentelle Werte, während in Lit. [7] sowohl für den (bpy)<sub>3</sub>- als auch für den (phen)<sub>3</sub>-Komplex der gleiche Satz von Näherungswerten für die  $g$ -Tensor-Komponenten benutzt wurde.

tet, wenn ein Bipyridin-Ligand durch einen Phenanthrolin-Liganden ersetzt wird, in Übereinstimmung mit der Diffusionstheorie steht, wonach die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation eines Paares von Reaktanten mit zunehmendem Reaktionsabstand abnehmen sollte. Stellt man in Rechnung, daß der Rückwärtselektronentransfer ein nichtadiabatischer Prozeß ist, dessen Geschwindigkeitskonstante explizit von der Stärke der elektronischen Kopplung abhängt, dann wird die Annahme eines leicht zunehmenden Reaktionsabstandes auch durch die abnehmenden Werte von  $k_{\text{bet}}$  in dieser Reihe gestützt, denn man erwartet eine entsprechende Abnahme des elektronischen Kopplungsmatrixelements mit zunehmendem Abstand der Reaktanten. Da  $\Delta G_{\text{bet}}^0$  konstant ist, kann nur eine Änderung des Kopplungsmatrixelements und/oder eine Änderung der internen Reorganisationsenergie beim Rückwärtselektronentransfer eine Änderung von  $k_{\text{bet}}$  erklären. Welche dieser beiden Möglichkeiten tatsächlich zutrifft, wenn man Bipyridin-Liganden durch Phenanthrolin-Liganden ersetzt, können wir im Moment nicht entscheiden.

Der Parameter  $\tau_s$  ist die paramagnetische Relaxationszeit des  $\text{Ru}^{\text{III}}$ -Komplexes im RIP. Es erscheint unwahrscheinlich, daß die Nachbarschaft des  $\text{MV}^{++}$ -Radikals  $\tau_s$  im  $\text{Ru}^{\text{III}}$  Komplex signifikant beeinflusst, so daß man diesen Wert mit dem entsprechenden Wert im freien  $\text{Ru}^{\text{III}}$ -Komplex vergleichen können sollte. Wegen der kurzen Relaxationszeit und der großen Anisotropie des  $g$ -Tensors können ESR-Signale der hier untersuchten  $\text{Ru}^{\text{III}}$ -Komplexe in Lösung nicht beobachtet werden. Es gibt jedoch einen indirekten experimentellen Zugang zu  $\tau_s$  über die Linienbreite von  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen<sup>[17, 18]</sup>. Von Doddrell et al.<sup>[19]</sup> wurde für  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$  im Feldbereich von 0.2 bis 6 T tatsächlich ein feldunabhängiger Wert für  $\tau_s$  von ca. 20 ps ermittelt. Wir haben die  $^1\text{H}$ - $T_1$ -Zeiten für  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  und  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{3+}$  gemessen woraus Elektronenspinrelaxationszeiten von 25 ps bzw. 9 ps bestimmt wurden<sup>[20]</sup>. Diese Werte stimmen mit den spinchemischen  $\tau_s$ -Werten ziemlich gut überein. Insbesondere bestätigen diese Daten, daß unsere spinchemische Schlußfolgerung bezüglich einer Abnahme von  $\tau_s$ , wenn man Bipyridin Liganden durch Phenanthrolin Liganden ersetzt, richtig ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die spinchemische Modellierung des über einen sehr großen Feldbereich beobachteten Magnetfeldeffekts eine ausgezeichnete Simulation der experimentellen Daten mit einem Minimum an Parametern ermöglicht. Es gibt sehr starke Anhaltspunkte dafür, daß die ermittelten Parameter eine zuverlässige physikalische Information sind, die anderweitig kaum zu erhalten sein dürfte. Dies macht die Methode zu einem äußerst wertvollen Instrument, um tieferen Einblick in die kinetischen Details der auf einer Zeitskala von einigen zehn ps ablaufenden Rückwärtselektronenübertragung und der paramagnetischen Relaxation bei stark Spin-Bahn-gekoppelten paramagnetischen Intermediaten zu gewinnen.

Eingegangen am 8. März 1994 [Z 6736]

- [1] U. E. Steiner, T. Ulrich, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 51; U. E. Steiner, H.-J. Wolff in *Photochemistry and Photophysics*, Vol. IV (Hrsg.: J. F. Rabek), CRC, Boca Raton, FL, **1991**, Kap. 1, S. 1; I. V. Khudyakov, Yu. A. Serebrennikov, N. J. Turro, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 537; H. Hayashi in *Photochemistry and Photophysics*, Vol. I (Hrsg.: J. F. Rabek), CRC, Boca Raton, FL, **1990**, Kap. 2, S. 59; K. M. Salikhov, Yu. N. Molin, R. Z. Sagdeev, A. L. Buchachenko, *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [2] Vgl. kürzlich erschienene Zeitschriftenbände, die dem Thema Spinchemie gewidmet sind: *Chem. Phys.* **1992**, *162*, 1–234; *Z. Phys. Chem. Munich* **1993**, *180*; *ibid.* **1993**, *182*.
- [3] Y. Nakamura, M. Igarashi, Y. Sakaguchi, H. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 387; Y. Sakaguchi, H. Hayashi, *Chem. Lett.* **1993**, 1183.
- [4] M. Mukai, Y. Fujiwara, Y. Tanimoto, M. Okazaki, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12660.

- [5] G. Ferraudi, G. A. Argüello, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1846.
- [6] N. J. Turro, C.-J. Chung, G. Jones II, W. G. Becker, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3677.
- [7] In vorläufiger Form wurde über einen Teil dieser Ergebnisse bei dem 10. Internationalen Symposium über Photophysik und Photochemie von Koordinationsverbindungen, Juli 1993, Sendai, Japan, berichtet. Die Beiträge dieser Tagung sind in *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, abgedruckt.
- [8] H.-J. Wolff, U. E. Steiner, *J. Phys. Chem. Munich* **1990**, *169*, 147.
- [9] D. Bürßner, H.-J. Wolff, U. E. Steiner, *Z. Phys. Chem. Munich* **1993**, *182*, 297.
- [10] W. Schlenker, U. E. Steiner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1041.
- [11] U. E. Steiner, H.-J. Wolff, T. Ulrich, T. Ohno, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5147.
- [12] U. E. Steiner, D. Bürßner, *Z. Phys. Chem. Munich* **1990**, *169*, 159.
- [13] H.-J. Wolff, *Dissertation*, Universität Konstanz, **1994**.
- [14] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, New York, **1991**.
- [15] E. H. Yonemoto, R. L. Riley, Y. Il Kim, S. J. Atherton, R. H. Schmehl, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8081.
- [16] M. Z. Hoffman, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3458; C. Chiorboli, M. T. Indelli, M. A. R. Scandola, F. Scandola, *ibid.* **1988**, *92*, 156.
- [17] *NMR of Paramagnetic Molecules* (Hrsg.: G. N. LaMar, W. DeW. Horrocks, Jr., R. H. Holm), Academic Press, New York, **1973**; L. Banci, I. Bertini, C. Luchinat, *Nuclear and Electron Relaxation*, VCH, Weinheim, **1991**.
- [18] K. V. Vasavada, B. D. Nageswara Rao, *J. Magn. Reson.* **1989**, *81*, 275; I. Bertini, F. Briganti, K. V. Vasavada, *ibid.* **1990**, *89*, 243.
- [19] D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, A. K. Gregson, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 1635.
- [20] D. Bürßner, *Dissertation*, Universität Konstanz, **1994**.

## Die Strukturen von zwei Lithiumhydraziden: Liegen Elektronenmangelbindungen vor?

Nils Metzler, Heinrich Nöth\* und Hermann Sachdev

Professor Michael F. Lappert zum 65. Geburtstag gewidmet

*N*-Lithiohydrazine sind nützliche Reagentien<sup>[1]</sup>. Über ihre Strukturen war jedoch bis vor kurzem<sup>[2]</sup> im Gegensatz zu denen von Alkalimetallamiden, -aldimiden und -ketimiden nichts bekannt<sup>[3]</sup>. Vernachlässigbar gering sind auch unsere Kenntnisse über den Zustand der Lithiumhydrazide in Lösung<sup>[4]</sup>, obgleich anionische Umlagerungen einiger Lithiumbis(organosilyl)-hydrazide NMR-spektroskopisch untersucht worden sind<sup>[5]</sup>.

Im Laufe unserer Studien zur Synthese borylierter Hydrazine aus Lithiumhydraziden und Diorganoborhalogeniden haben wir die Verbindungen **1** und **2**<sup>[6]</sup> als Einkristalle erhalten und ihre Struktur mit Röntgenbeugung ermittelt.

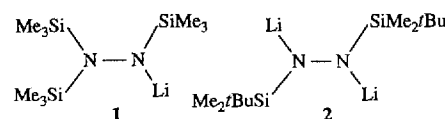


Abbildung 1 zeigt eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **1**<sup>[7]</sup> in ORTEP-Darstellung. Die Bindungsparameter beider Moleküle sind sehr ähnlich. Das auffälligste Merkmal von **1** ist seine zentrosymmetrische dimere Struktur, wobei man sich vorstellen kann, daß sie durch Zusammenlagerung von zwei dreigliedrigen  $\text{LiN}_2$ -Ringen entstanden ist. Die  $\text{Li} \cdots \text{Li}$ -Abstände sind kurz (2.28, 2.32 Å); das Gerüst

[\*] Prof. Dr. H. Nöth, Dr. N. Metzler, Dipl.-Chem. H. Sachdev  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meisterstraße 1, D-80333 München  
Telefax: Int. + 89/590-2451