

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_{bet} in dieser Reihe gestützt, denn man erwartet eine entsprechende Abnahme des elektronischen Kopplungsmatrixelements mit zunehmendem Abstand der Reaktanten. Da ΔG_{bet}^0 konstant ist, kann nur eine Änderung des Kopplungsmatrixelements und/oder eine Änderung der internen Reorganisationsenergie beim Rückwärtselektronentransfer eine Änderung von k_{bet} erklären. Welche dieser beiden Möglichkeiten tatsächlich zutrifft, wenn man Bipyridin-Liganden durch Phenanthrolin-Liganden ersetzt, können wir im Moment nicht entscheiden.

Der Parameter τ_s ist die paramagnetische Relaxationszeit des Ru^{III} -Komplexes im RIP. Es erscheint unwahrscheinlich, daß die Nachbarschaft des MV^{++} -Radikals τ_s im Ru^{III} Komplex signifikant beeinflusst, so daß man diesen Wert mit dem entsprechenden Wert im freien Ru^{III} -Komplex vergleichen können sollte. Wegen der kurzen Relaxationszeit und der großen Anisotropie des g -Tensors können ESR-Signale der hier untersuchten Ru^{III} -Komplexe in Lösung nicht beobachtet werden. Es gibt jedoch einen indirekten experimentellen Zugang zu τ_s über die Linienbreite von ^1H -NMR-Signalen^[17, 18]. Von Doddrell et al.^[19] wurde für $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ im Feldbereich von 0.2 bis 6 T tatsächlich ein feldunabhängiger Wert für τ_s von ca. 20 ps ermittelt. Wir haben die ^1H - 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^[20]. Diese Werte stimmen mit den spinchemischen τ_s -Werten ziemlich gut überein. Insbesondere bestätigen diese Daten, daß unsere spinchemische Schlußfolgerung bezüglich einer Abnahme von τ_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 Magnetfeldefeffekts 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. Bürbner, 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. Bürbner, *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. Bürbner, *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^[1]. Über ihre Strukturen war jedoch bis vor kurzem^[2] im Gegensatz zu denen von Alkalimetallamiden, -aldimiden und -ketimiden nichts bekannt^[3]. Vernachlässigbar gering sind auch unsere Kenntnisse über den Zustand der Lithiumhydrazide in Lösung^[4], obgleich anionische Umlagerungen einiger Lithiumbis(organosilyl)-hydrazide NMR-spektroskopisch untersucht worden sind^[5].

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

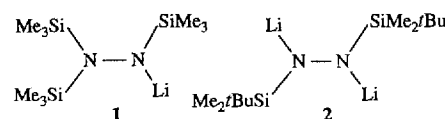


Abbildung 1 zeigt eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **1**^[7] in ORTEP-Darstellung. Die Bindungsparameter beider Moleküle sind sehr ähnlich. Das auffälligste Merkmal von **1** ist seine zentrosymmetrische dimere Struktur, wobei man sich vorstellen kann, daß sie durch Zusammenlagerung von zwei dreigliedrigen LiN_2 -Ringern 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

Wiberg et al.^[4] haben darauf hingewiesen, daß **1** in Lösung dimer vorliegt. Dies ist nun auch für den festen Zustand sichergestellt; und in C₆D₆-Lösung liegt **1** daneben auch monomer vor, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen^[14]. Die NMR-Daten von **2** in C₆D₆ sind in Einklang damit, daß es auch in Lösung trimer ist: Es tritt nur ein einziges Signal für die Li-Atome auf, und alle Me₃Si-Gruppen sind chemisch äquivalent, wie die vier ¹³C-NMR-Signale für den SiMe₂CMe₃-Substituenten zeigen. Offensichtlich hat (**2**)₃ in Lösung eine symmetrische Struktur als im festen Zustand.

Der gegenwärtige Kenntnisstand legt nahe, daß der Assoziationsgrad metallierter silyl- oder organosubstituierter Hydrazine^[5] nicht nur vom Verhältnis der Zahl der N-Atome zu der Zahl der Metallzentren abhängt, sondern auch vom Raumanpruch der Substituenten und vom Fehlen oder Vorliegen von Donormolekülen, die mit den Metallzentren in Wechselwirkung stehen^[3, 15]. Es scheint, daß Lithium- und andere Metallhydrazide eine besonders geeignete Verbindungsklasse sind, um zu untersuchen, wie sich Assoziationsgrad und Bindungsverhältnisse ändern, wenn man in der Reihe der oligomeren Spezies von R₃N₂M beginnend über R₂N₂M₂ und RN₂M₃ schließlich zu Metallhydraziden N₂M₄ übergeht.

Eingegangen am 11. Dezember 1993,
veränderte Fassung am 16. April 1994 [Z 6555]

- [1] C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 307.
[2] U. Klingebiel, S. Dielkus, C. Drost, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1625.
[3] a) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 167; b) P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353; c) C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1987**, 27, 169; d) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *ibid.* **1991**, 37, 48.
[4] N. Wiberg, E. Weinberg, W.-C. Joo, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 1664.
[5] R. West, B. Bichlmeier, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1649.
[6] (**1**)₂: 8.00 g (32.2 mol) (Me₃Si)₃N₂H wurden unter Rühren in 100 mL *n*-Hexan gelöst und mit 20.6 mL einer 1.56 M Lösung von Butyllithium versetzt. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß schieden sich Kristalle von (**1**)₂ ab. Ausbeute: 93 %, Schmp. 183–185 °C. Korrekte Elementaranalyse. ¹H-NMR (270.17 MHz, C₆D₆, 28 °C): δ = 0.24 (breit, dimer, 85 % rel. Int.), 0.13 (breit, N(LiSiMe₃), 0.11 (s, N(SiMe₃)₂). Die beiden letzten Signale werden monomeren **1** zugeordnet. Ihr Intensitätsverhältnis beträgt 2:1, und ihre Gesamtintensität 15 %; ⁶Li-NMR (39.76 MHz, C₆D₆): δ = 1.10 (s, scharf); ⁷Li-NMR (105.01 MHz, C₆D₆): δ = 1.76 (s, scharf); ¹³C-NMR (67.94 MHz, C₆D₆): a) von (**1**)₂: δ = 3.80 (breit, N(LiSiMe₃), 2.84 (N(SiMe₃)); b) von **1**: δ = 1.98 (s, N(LiSiMe₃), 1.29 (s, N(SiMe₃)₂), 0.91 (s, N(SiMe₃)₂); ²⁹Si-NMR (53.67 MHz, C₆D₆): a) von (**1**)₂: δ = 6.76 (breit); von **1**: δ = 6.93 (breit), 6.52 (breit). – (**2**)₃ · C₆H₁₄: 7.82 g (tBuMe₂Si)₂N₂H₂, gelöst in 100 mL *n*-Hexan, wurden mit 2 Äquivalenten einer 1.56 M Lösung von LiBu in Hexan bei Raumtemperatur unter Rühren umgesetzt. Anschließend wurde die Mischung 1 h unter Rückfluß gehalten und dann auf –20 °C abgekühlt, wobei Kristalle von (**2**)₃, darunter Einkristalle, ausfielen. Ausbeute: 86 %, Schmp. 73–76 °C, Korrekte Elementaranalyse. ¹H-NMR (270 MHz): δ = 0.98 (s, SiMe₂CMe₃), 0.93 (s, SiMe₂CMe₃), 0.23 (s, SiMe₂CMe₃); ⁶Li-NMR (39.76 MHz): δ = 1.10 (scharf); ⁷Li-NMR (105.01 MHz): δ = 1.44 (s, scharf); ¹³C-NMR (67.94 MHz): δ = 0.55 (SiMe₂CMe₃), 1.84 (SiMe₂CMe₃), 18.59 (SiMe₂CMe₃), 28.88 (SiMe₂CMe₃), 14.25 (CH₂), 22.67 (CH₂), 38.78 (CH₃). Die letzten drei Signale gehen auf die Anwesenheit von Hexan in den Kristallen zurück. ²⁹Si-NMR (53.67 MHz): δ = –0.47; alle NMR-Spektren wurden von C₆D₆-Lösungen angefertigt.
[7] Röntgenstrukturanalyse von (**1**)₂. Kristallgröße = 0.3 × 0.4 × 0.5 mm, (C₉H₂LiN₂Si₃)₂, M_r = 254.54 g mol^{–1}, farbloses Prisma, a = 8.85(1), b = 9.598(9), c = 21.98(2) Å, α = 100.62(7), β = 91.9(1), γ = 115.90(8)°, V = 1636 Å³, triklin, Raumgruppe = P $\bar{1}$, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.033 g cm^{–3}, F(000) = 560. Datensammlung: Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, T = 173 K, 2θ-Bereich = 3.8–48° in h, ±k, ±l, Meßgeschwindigkeit = 1.8 bis 29.3° min^{–1}, ω-Abtastung, Reflexbreite = 1.4°, 5489 gemessene Intensitäten, 5110 unabhängige Reflexe, davon 3708 beobachtet mit F > 3σ(F). Strukturlösung und Verfeinerung: SHELXTL PLUS (VMS)-Programme, Direkte Methoden zur Strukturlösung, Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, H-Atome in berechneten Positionen mit einem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen. 271 Variable, Daten: Variable = 13.6:1, R = 0.095, R_w = 0.11, 1/w = σ²(F) + 0.0004 F², wR₂ (bezo-

gen auf F²) = 0.2466, GOF = 2.21, größte Restelektronendichte = 0.79/–1.09 e Å^{–3}. Kristalle von (**1**)₂ streuten alle sehr schwach. Dies dürfte für die relativ großen R-Werte verantwortlich sein. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58392 angefordert werden.

- [8] Röntgenstrukturanalyse von (**2**)₃ · C₆H₁₄. Kristallgröße: 0.4 × 0.45 × 0.55 mm, farbloses Prisma, a = 21.782(5), b = 12.465(3), c = 21.839(4) Å, β = 101.71(1)°, V = 5806(2) Å³, Z = 4, monoklin, Raumgruppe C2/c, ρ_{ber.} = 1.042 g cm^{–3}, μ = 1.70 cm^{–1}, F(000) = 2000. Datensammlung: Siemens P4-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, T = 173 K, 2θ-Bereich = 3.8–48° in h; –1 bis 23, k: 0 bis 13, l: –24 bis 24, ω-Abtastung, Meßgeschwindigkeit = 3° min^{–1}, Abtastbreite = 1.2°, 4634 gemessene Reflexe, 4137 unabhängige Reflexe (R_{int} = 0.035) davon 2317 beobachtet (3σ(F)). Strukturlösung und Verfeinerung: Siemens SHELXTL PLUS PC-Programme, Verfeinerung mit SHELX93 PC, Direkte Methoden, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome in gefundenen Positionen frei verfeinert außer den H-Atomen an den CH₂-Gruppen des Hexans, R = 0.0438 (mit I > 4σ(I)), R = 0.0621 (alle Daten), wR₂ = 0.1154 (F²!). Daten: Parameter = 10:1. 1/w = σ²(F_o)² + (0.1000 P)² mit P = (F_o² + 2 F_c²)/3, GOF = 1.029 für F², größte Restelektronendichten = 0.58/–0.58 e Å^{–3} [7].
[9] Ab-initio-HF/6-31**⁺-Rechnungen an der Verbindung Li₃N₂H₂ ergaben, daß eine bicyclische Struktur wie **3** mit C_{2v}-Symmetrie die stabilste ist. Berechnete Bindungslängen [Å]: N–N = 1.529, N–Li = 1.828, Li ⋯ Li' = 3.030, und berechnete Bindungswinkel [°]: Li–N–Li' = 111.94, Li–N–N' = 63.87, N–Li–N' = 52.26, N–Li–Li' = 34.03. Die Populationsanalyse nach Mulliken führte zu folgenden Partialladungen [e]: H = 0.233, N = –0.726, Li = 0.492. Sie zeigen Elektronendichte zwischen Li- und N-Atomen. Jedoch ist für Populationsanalysen bekannt, daß die Ladungen meist zu hoch abgeschätzt werden. Hinzu kommt, daß die Berechnungen (sehr) schwache Li ⋯ Li'-Wechselwirkungen (ρ_{av} = 0.045) nahelegen. Damit liegt dieses Ergebnis an der Grenze einer aussagekräftigen Interpretation. Der lange Li ⋯ Li'-Abstand entspricht dem langen Li ⋯ Li-Abstand in (**2**)₃. Die Li ⋯ Li'-Abstände zwischen den beiden Sätzen der sechsgliedrigen Ringe in (**2**)₃ sind sehr viel kürzer als in dem monomeren Modell.
[10] J. R. Dilworth, A. Rodriguez, G. L. Leigh, J. N. Murrell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 455.
[11] D. R. Armstrong, P. G. Pelter, G. T. Walter, *J. Mol. Struct.* **1985**, 122, 189.
[12] G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams, *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, Wiley, New York, **1991**.
[13] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 119.
[14] Die ¹H-NMR-Spektren von (**1**)₂ zeigen drei breite Signale, die auf die Gegenwart von dimeren **1** und monomeren **1** (etwa im Verhältnis 89:11) zurückgehen. Für das Dimer wird nur ein Signal beobachtet, aber die erwarteten drei Signale werden im ¹³C-NMR-Spektrum gefunden, neben zwei ziemlich breiten Signalen für das Monomer. Es gelang nicht, die breiten Signale durch Änderung der Resonanzfrequenzen, des Lösungsmittels und der Temperatur aufzulösen.
[15] N. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 3.

Lineare Koordinationspolymere mit Kupfer(II) und vielfach deprotonierten Zuckeralkoholen**

Peter Klüfers* und Jörg Schuhmacher

Selbst in wäbriger Lösung werden Polyole, mehrwertige Alkohole, in Gegenwart von Cu^{II}- oder Pd^{II}-Ionen mehrfach deprotoniert und binden als Chelatliganden an das Metall-Ion^[1]. Die strukturelle Vielfalt der Polyole – Diole, Triole und Zuckeralkohole, aber auch niedermolekulare Kohlenhydrate, Oligo-

* Prof. Dr. P. Klüfers, Dipl.-Chem. J. Schuhmacher
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Gebäude 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/608-4290

** Polyol-Metall-Komplexe, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen 0319368A) und von der Akzo AG, Wuppertal, gefördert. – 8. Mitteilung: M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.