

## Vom Ionenpaar zum Radikalkomplex: Koordinationsverbindungen des reduzierten 2,2'-Bipyridins mit Organometall-Kationen

Wolfgang Kaim

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Eingegangen am 23. März 1981

Reduziertes 2,2'-Bipyridin,  $\text{bipy}^{\cdot-}$ , bildet paramagnetische Komplexe mit metallorganischen Kationen  $\text{R}_n\text{M}^+$  aus den ersten drei Gruppen des Periodensystems ( $n = 0, 1, 2$ ). Die beständigen Radikale  $[(\text{R}_n\text{M})\text{bipy}]^{\cdot}$  lassen sich durch hochauflösende Elektronenspinresonanz nachweisen und untersuchen. Ihre ESR-Kopplungskonstanten können vorzüglich mit den Ergebnissen von HMO-Berechnungen korreliert werden, man erhält so eine charakteristische Reihenfolge der Kationen  $\text{R}_n\text{M}^+$ :  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{PhMg}^+$ ,  $\text{PhZn}^+$ ,  $\text{Me}_2\text{Ga}^+$ ,  $\text{PhBe}^+$ ,  $\text{Ph}_2\text{B}^+$ ,  $\text{R}_2\text{Al}^+$ . Diese Serie überdeckt lückenlos den Bereich von echten, paramagnetischen „Ionenpaaren“ bis hin zu überwiegend kovalent aufgebauten Radikalkomplexen.

### From Ion Pairs to Radical Complexes:

#### Coordination Compounds of Reduced 2,2'-Bipyridine with Organometallic Cations

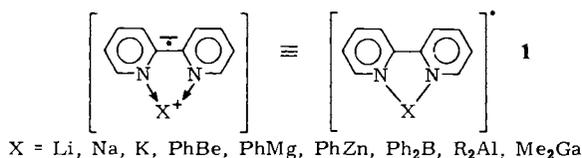
Reduced 2,2'-bipyridine,  $\text{bipy}^{\cdot-}$ , forms paramagnetic complexes with organometallic cations  $\text{R}_n\text{M}^+$  containing metals of the first three groups of the periodic system ( $n = 0, 1, 2$ ). The persistent radicals  $[(\text{R}_n\text{M})\text{bipy}]^{\cdot}$  have been identified and studied by high resolution electron spin resonance. Their ESR coupling constants can be correlated excellently with results from HMO calculations and exhibit a typical sequence of cations  $\text{R}_n\text{M}^+$ :  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{PhMg}^+$ ,  $\text{PhZn}^+$ ,  $\text{Me}_2\text{Ga}^+$ ,  $\text{PhBe}^+$ ,  $\text{Ph}_2\text{B}^+$ ,  $\text{R}_2\text{Al}^+$ . This series exemplifies the continuous variation from genuine paramagnetic "ion pairs" to mostly covalently bonded radical complexes.

2,2'-Bipyridin (bipy) besitzt herausragende Bedeutung als „klassischer“ Ligand in der Koordinationschemie<sup>1,2)</sup>. Die oft intensiv<sup>3)</sup> gefärbten Metallkomplexe von bipy und ähnlichen Systemen dienen häufig zu analytischen Zwecken<sup>4)</sup> und sind auch photochemisch von Interesse<sup>5,5)</sup>, des weiteren können mit diesen Liganden wenig beständige, metallorganische Verbindungen stabilisiert werden<sup>7,8)</sup>. Besonders bemerkenswert ist die Fähigkeit dieses Ligandentyps, Metallkomplexe in vielen verschiedenen, auch formal sehr niedrigen Oxidationszuständen des Metalls zu bilden<sup>9,10)</sup>. Alle diese speziellen Verwendungsmöglichkeiten des 2,2'-Bipyridins lassen sich auf die zweifache Wirkungsweise dieses Liganden zurückführen: Zunächst wirkt bipy über die N-Elektronenpaare als zweizähliger  $\sigma$ -Donator und bildet so besonders stabile Koordinationsverbindungen. Gleichzeitig aber führt die leichte Reduzierbarkeit<sup>11–13)</sup> des Liganden- $\pi$ -Systems zu einer elektronischen Wechselwirkung mit dem komplexierten Metallzentrum, die sich sowohl durch Ladungsübertragung in angeregten Zuständen (Charge-Transfer-Absorption) als auch durch vollständigen Ladungsausgleich im Grundzustand (Funktion des Liganden als Radikalanion  $\text{bipy}^{\cdot-}$ ) manifestieren kann. Das Anionradikal  $\text{bipy}^{\cdot-}$  ist in unkomplexierter Form nur

Chem. Ber. 114(1981)

selten beobachtet worden<sup>11-16</sup>), häufig wurde dagegen über die Reduktion mit Alkalimetallen in Ethern berichtet, wobei die Bildung paramagnetischer „Ionenpaare“<sup>17,18</sup>  $[\text{bipy}^-, \text{M}^+]^{\cdot}$  durch Elektronenspinresonanz (ESR) nachweisbar ist<sup>14-16,19-25</sup>). Auch zu radikalischen Organozink-Komplexen  $[(\text{RZn})\text{bipy}]^{\cdot}$  liegen detaillierte ESR-Daten vor<sup>24</sup>), dagegen wurde bei persubstituierten Metallderivaten  $\text{M}(\text{bipy})_{2,3}$  keine <sup>1</sup>H-Hyperfeinstruktur registriert<sup>26-28</sup>).

Im Rahmen von Untersuchungen zur Koordinationschemie reduzierter N-Heterocyclen<sup>29-31</sup>) wurde kürzlich auch über die Radikalkomplexe  $[(\text{R}_2\text{Al})\text{bipy}]^{\cdot}$ <sup>29</sup>) und  $[(\text{PhMg})\text{bipy}]^{\cdot}$ <sup>30</sup>) berichtet, im folgenden wird nun diese Serie von paramagnetischen Koordinationsverbindungen vervollständigt durch organische Beryllium-, Zink-, Bor- und Gallium-Verbindungen (**1**).



Der Einfluß der Metallkoordination auf die Spinverteilung im Radikalkomplex wird ESR-spektroskopisch untersucht und mit den Ergebnissen von HMO-Berechnungen korreliert; als Vergleichssysteme mit dem gleichen Typ des einfach besetzten Molekülorbitals dienen die Radikalanionen des Biphenyls, des freien 2,2'-Bipyridins<sup>16</sup>) und des Tetracarbonylmolybdän-Komplexes  $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{bipy})]^{13)}$  sowie die Radikalkationen der Diquartärsalze  $[(\text{H}_2\text{C})\text{bipy}]^{++}$ <sup>32)</sup> und  $[(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{bipy}]^{++}$  („Diquat“)<sup>33)</sup>.

## Ergebnisse

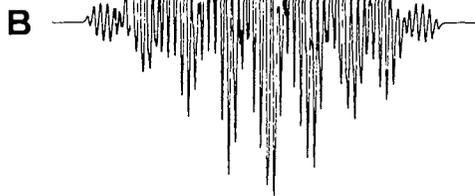
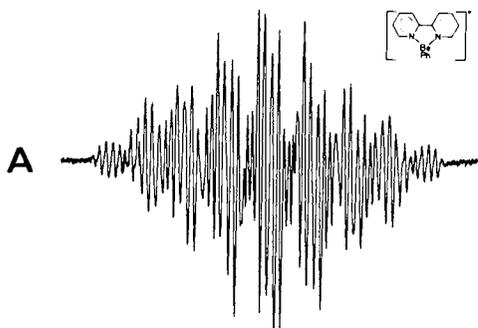
**Alkalimetalle:** Über die Alkalimetall-Ionenpaare  $[(\text{M})\text{bipy}]^{\cdot}$ , M = Li, Na, K, liegen zahlreiche ESR-spektroskopische Untersuchungen vor<sup>14-16,19-24</sup>), eigene Messungen am Natrium- und Kalium-Derivat haben die mitgeteilten Parameter<sup>16)</sup> im Rahmen der Meßgenauigkeit bestätigt.

**Beryllium:** Diphenylberyllium und 2,2'-Bipyridin bilden in Tetrahydrofuran (THF) einen gelben diamagnetischen Komplex<sup>8)</sup>. Die Reaktion dieser Lösung mit Kalium-Metall führt zu einer Farbvertiefung und zum Auftreten eines intensiven ESR-Signals<sup>35)</sup>. Das hochaufgelöste Spektrum offenbart die für das 2,2'-Bipyridin charakteristische Hyperfeinstruktur, aufgespalten in Quartetts durch die Wechselwirkung mit dem Berylliumkern (<sup>9</sup>Be: 100%,  $I = 3/2$ ; Abb. 1).

**Magnesium:** Diphenylmagnesium oder Phenylmagnesiumbromid reagieren mit bipy in THF unter Rotfärbung<sup>8)</sup>, hier entsteht *ohne* Einwirkung von Alkalimetall – bedingt durch das Reduktionsvermögen der Grignard-Reagenzien – der Radikalkomplex<sup>30)</sup>. Entsprechende Radikalkomplexe bilden sich auch mit vielen anderen Grignard-Reagenzien und 2,2'-Bipyridin, deren ESR-Parameter weichen nur geringfügig von denen des Phenylderivats ab<sup>34)</sup>.

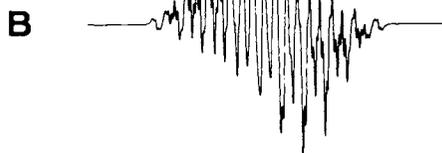
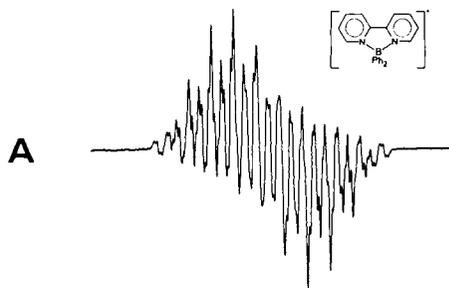
**Zink:** Der gelbe Komplex aus Diphenylzink und bipy reagiert mit Kalium in THF zu einem recht unbeständigen Radikal, dessen Lebensdauer bei Raumtemperatur nur wenige Minuten beträgt. Das ESR-Spektrum entspricht demjenigen, welches für die Zink-

komplexe aus der Reaktion von  $RZnCl$  mit  $Li(bipy)$  erhalten wurde<sup>24</sup>); auf Grund der besseren Auflösung bei höherer Temperatur läßt sich allerdings eine Kopplungskonstante ( $a_{H_s}$ ) korrigieren. Die Hyperfeinstruktur ist durch Computer-Simulation reproduzierbar<sup>34</sup>, eine Metall-Isotopenkopplung ( $^{67}Zn$ : 4%,  $I = 5/2$ ) wird nicht beobachtet.



CB 107/81.1

Abb. 1. (A) ESR-Spektrum des Radikalkomplexes aus der Reaktion von Diphenylberyllium, 2,2'-Bipyridin und Kalium in THF bei 300 K, (B) Computer-Simulation mit den Daten aus Tab. 1 und einer Linienbreite von 0.017 mT; 540 theoretische Linien



CB 107/81.2

Abb. 2. (A) Raumtemperatur-ESR-Spektrum des Radikalkomplexes, der sich aus Triphenylboran, 2,2'-Bipyridin und Kalium in Benzol bildet. (B) Computer-Simulation mit einer Linienbreite von 0.044 mT und ohne Berücksichtigung von  $a_{H_s}$ ; theoretische Linienzahl: 1485

*Bor*: Triphenylboran und 2,2'-Bipyridin bilden mit Kalium in THF oder Benzol paramagnetische Lösungen. Das ESR-Spektrum (Abb. 2: A) läßt die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Bor-Isotopen erkennen ( $^{10}B$ : 19%,  $I = 3$ ;  $^{11}B$ : 81%,  $I = 3/2$ ) und kann durch ein Spektren-Syntheseprogramm simuliert werden (Abb. 2: B). Bei starker Verdünnung läßt sich die Auflösung weiter steigern, man beobachtet dann eine zusätzliche, kleine  $^1H$ -Kopplungskonstante. Das gleiche Radikal wird bei Verwen-

ding von Diphenylborchlorid an Stelle von Triphenylboran beobachtet. Über einen Bipyridin-Bor-Radikalkomplex  $B(bipy)_2$  haben auch *Kuck* und *Urry*<sup>28)</sup> berichtet, die mäßige Auflösung dieses Spektrums läßt jedoch keine sichere Charakterisierung der Spezies zu.

**Aluminium:** Aluminiumorganische Radikalkomplexe des 2,2'-Bipyridins sind kürzlich beschrieben worden<sup>29)</sup>, sie sind auch in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln beständig und zeigen sehr gut aufgelöste ESR-Spektren<sup>29)</sup>.

**Gallium:** Die Reaktion von Trimethylgallium-Diethyletherat, bipy und Kalium oder Natrium in THF liefert einen sehr beständigen Radikalkomplex mit einem intensiven ESR-Signal. Die bei Raumtemperatur relativ hohe Linienbreite läßt sich durch Abkühlen verringern, bis bei 220 K ein gut aufgelöstes, linienreiches ESR-Spektrum erhalten wird (Abb. 3: A). Die bei tiefen Temperaturen zu erwartenden Linienbreiteneffekte<sup>36,37)</sup> verursachen eine leichte Unsymmetrie des ESR-Spektrums, unter Berücksichtigung der Metall-Kopplungen im korrekten Verhältnis (<sup>69</sup>Ga: 60%,  $I = 3/2$ ; <sup>71</sup>Ga: 40%,  $I = 3/2$ ;  $\mu_{71Ga}/\mu_{69Ga} = 1.27$ ) kann das Spektrum graphisch reproduziert werden (Abb. 3: B).

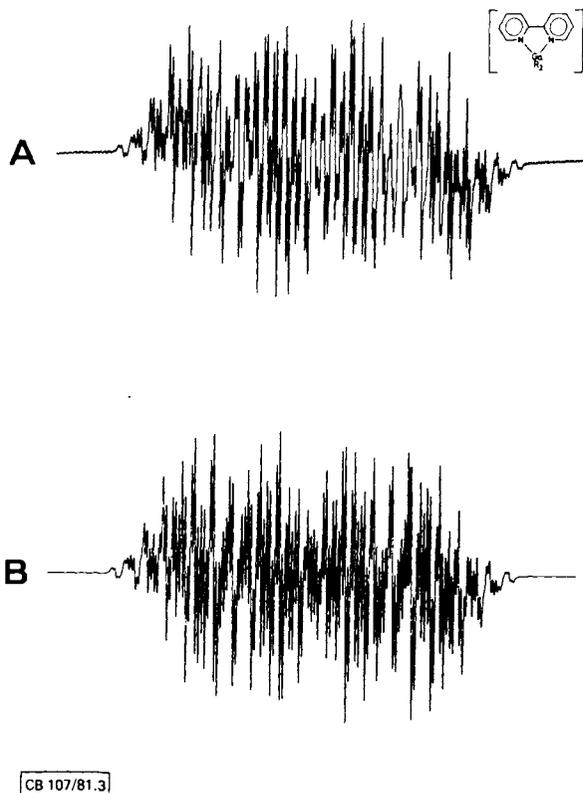


Abb. 3. (A) ESR-Spektrum des Radikalkomplexes aus der Reaktion von Trimethylgallium-Diethyletherat, 2,2'-Bipyridin und Kalium in THF bei 220 K. (B) Computer-Simulation mit einer Linienbreite von 0.045 mT; 1080 theoretische Linien

*Cadmium, Indium:* In Gegenwart von Dimethylcadmium oder Trimethylindium-Diethyletherat verläuft die Reaktion von 2,2'-Bipyridin mit Kalium in THF unter Abscheidung der entsprechenden Metalle, ein bei Raumtemperatur beständiges Radikal kann hier nicht beobachtet werden.

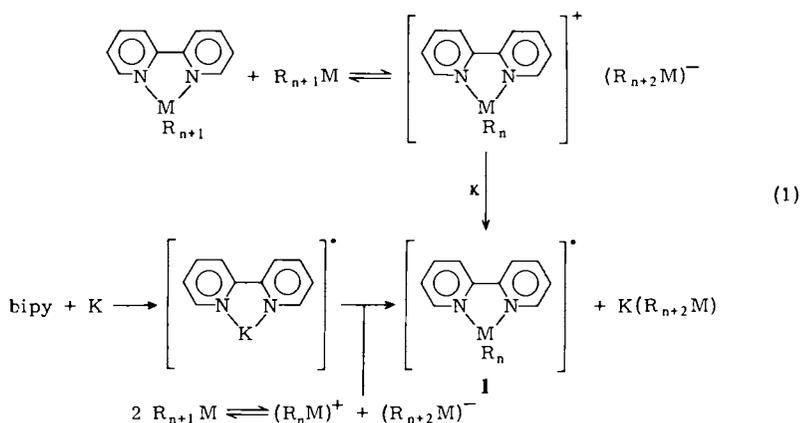
Die ESR-Parameter aller Radikalkomplexe aus **1** sind zusammen mit den Daten von Vergleichssystemen in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Zuordnung der  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten in Tab. 1 weicht teilweise von den in der Literatur<sup>13,16,32,33</sup>) vorgeschlagenen Interpretationen ab, dies wird im folgenden durch Korrelation mit HMO-Berechnungen begründet.

## Diskussion

### Reaktionsverhalten

2,2'-Bipyridin bildet mit vielen Metallalkylen und -arylen farbige Komplexe<sup>8,38</sup>), die je nach dem Reduktionsvermögen der Organometallkomponente entweder als diamagnetische Koordinationsverbindungen mit Charge-Transfer-Absorption oder – nach vollständiger Ladungsübertragung – als Radikalkomplexe vorliegen können. Während mit Organolithium<sup>34</sup>) und -magnesiumverbindungen<sup>30</sup>) der letztere Reaktionsweg beschrieben wird, muß zur Darstellung von Radikalkomplexen mit weniger stark reduzierenden Metallorganylein ein Alkalimetall als Hilfsreagenz verwendet werden. Die Radikalbildung kann hierbei auf zweierlei Weise vollzogen werden: Der Neutralkomplex dissoziiert in Ionen mit positiv geladenem 2,2'-Bipyridin-Teil; solche chelatstabilisierten Kationen sind in Salzen bekannt<sup>39</sup>) oder durch Leitfähigkeitsmessungen in Lösung nachgewiesen<sup>40,41</sup>). Diese Kationen werden dann durch Alkalimetall zu den Neutralradikalen **1** reduziert (1).



Andererseits kann aber auch mit Kalium „vorreduziertes“ 2,2'-Bipyridin als Radikalanion mit den im Gleichgewicht vorhandenen Akzeptoren  $\text{R}_n\text{M}^+$ <sup>42,43</sup>) zu den gleichen Radikalen **1** reagieren, in beiden Fällen entsteht ein Metallat-Salz als Begleitprodukt. Schema (1) zeigt diese formale Darstellung des Reaktionsmechanismus.



Tab. 1. ESR-Daten paramagnetischer 2,2'-Bipyridin-Derivate, Kopplungskonstanten  $a_N$  in mT

	$a_N$	$a_{H_3}$	$a_{H_4}$	$a_{H_5}$	$a_{H_6}$	$a_M(M)$	$a_M/A_{iso}$	$g$	Lit.
[bipy] <sup>-•</sup>	0.241	0.166	0.071	0.491	0.057	—	—	b)	16),c)
[(K)bipy] <sup>•</sup>	0.261	0.122	0.106	0.470	0.057	b)	—	b)	16),c)
[(Na)bipy] <sup>•</sup>	0.261	0.121	0.121	0.464	0.057	0.057 ( <sup>23</sup> Na)	0.0025	b)	16),c)
[(CO) <sub>4</sub> Mobipy] <sup>-•</sup>	0.36	0.104	0.123	0.42	0.071	0.17 ( <sup>95,97</sup> Mo)	0.0036	b)	13),c)
[(Li)bipy] <sup>•</sup>	0.276	0.069	0.175	0.427	0.047	0.071 ( <sup>7</sup> Li)	0.0069	b)	16),c)
[(PhMg)bipy] <sup>•</sup>	0.293	0.067	0.194	0.387	0.031	b)	—	2.0030	30)
[(PhZn)bipy] <sup>•</sup>	0.318	0.058	0.222	0.355	0.010	b)	—	2.0029	diese Arbeit <sup>d)</sup>
[(Me <sub>2</sub> Ga)bipy] <sup>•</sup>	0.350	0.050	0.233	0.350	b)	1.185 ( <sup>69</sup> Ga) <sup>e)</sup> 1.505 ( <sup>71</sup> Ga)	0.0044	2.0028	diese Arbeit
[(PhBe)bipy] <sup>•</sup>	0.298	0.047	0.233	0.332	b)	0.051 ( <sup>9</sup> Be)	0.0041	2.0031	diese Arbeit
[(Ph <sub>2</sub> B)bipy] <sup>•</sup>	0.38	0.05	0.22	0.33	0.014	0.40 ( <sup>11</sup> B)	0.0055	2.0031	diese Arbeit
[(Me <sub>2</sub> Al)bipy] <sup>•</sup>	0.304	0.026	0.259	0.304	0.026	0.404 ( <sup>27</sup> Al)	0.0041	2.0030	29)
[(Et <sub>2</sub> Al)bipy] <sup>•</sup>	0.300	0.028	0.270	0.300	0.028	0.436 ( <sup>27</sup> Al)	0.0044	2.0030	29)
[(H <sub>2</sub> C)bipy] <sup>+•</sup>	0.434	0.023	0.281	0.239	0.065	2.424 (CH <sub>2</sub> )	—	2.0032	32),c)
[(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )bipy] <sup>+•</sup>	0.408	0.036	0.290	0.254	0.058	0.349 (CH <sub>2</sub> )	—	2.0029	33)

b) Nicht beschrieben oder nicht beobachtet. — <sup>c)</sup> Zuordnung der <sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten verändert (s. Text). — <sup>d)</sup> Vgl. die Daten aus Lit. <sup>24)</sup> für [(RZn)bipy]<sup>•</sup>:  $a_N = 0.285$ ,  $a_{H_3} = a_{H_6} = 0.063$ ,  $a_{H_4} = 0.217$ ,  $a_{H_5} = 0.348$ . — <sup>e)</sup> Bei 200 K:  $a_{69Ga} = 1.240$ ,  $a_{71Ga} = 1.577$ .

rung des Coulomb-Integrals  $\alpha_N$  und somit einer Erhöhung der „Elektronegativität“ der Stickstoffzentren. Als Ausnahmen aus der Reihe von Radikalen mit kontinuierlich wachsendem  $^{14}\text{N}$ -Parameter fallen der (anionische) Tetracarbonylmolybdän-Komplex mit sehr hoher  $^{14}\text{N}$ -Aufspaltung (vgl. Lit. <sup>31a</sup>) sowie die Beryllium-Verbindung und insbesondere die Aluminium-Radikalkomplexe mit relativ kleinen Stickstoff-Kopplungskonstanten auf.

In bezug auf die Ringproton-Kopplungskonstanten<sup>50)</sup> in 2,2'-Bipyridin-Systemen war bislang weder durch HMO-<sup>15,16,20)</sup> noch durch CNDO-<sup>12,13)</sup> oder INDO-Rechenverfahren<sup>32,33)</sup> eine völlig gesicherte Zuordnung möglich. Untersuchungen an nur einem oder wenigen Radikalen erlauben hier keine zuverlässige ESR-Interpretation, zumal es sich um relativ kleine Kopplungskonstanten handelt; erst durch die Herstellung einer Anzahl systematisch variiertes Radikalkomplexe wie im vorliegenden Fall kann eine einigermaßen verlässliche Zuordnung angestrebt werden.

In Tab. 1 sind die 2,2'-Bipyridin-Radikale mit abnehmender, größter  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstante zusammengestellt; zumindest für die Metall-Derivate ist unstrittig<sup>13,15,16,20,22-24)</sup>, daß es sich dabei um den Parameter für die Protonen in 5,5'-Position handelt<sup>51)</sup>. Die Verringerung dieses Wertes ist eine Folge der zunehmenden Störung des  $\pi$ -Systems durch das größer werdende Coulomb-Integral  $\alpha_N$  für die Stickstoff-Zentren<sup>16,20)</sup>. Eine graphische Darstellung dieser Verringerung der Kopplungskonstanten  $a_{\text{H}_3}$  in der aus Tab. 1 gelieferten Reihenfolge ist in Abb. 4 (A) gezeigt, gleichzeitig sind die zugehörigen übrigen  $^1\text{H}$ -Parameter eingetragen. Deren Variation kann nun tatsächlich auf Grund einer einfachen HMO-Berechnung gedeutet werden und erlaubt so eine konsistente Zuordnung in jedem einzelnen Fall; dazu bedarf es lediglich eines Vergleiches mit der in Abb. 4 (B) aufgetragenen Korrelation der  $\pi$ -Spinpopulationen  $\rho'_\mu$  mit dem Störparameter  $h_N$  ( $\alpha_N = \alpha_C + h_N\beta$ )<sup>52)</sup>. Als einzige Veränderung der ursprünglichen HMO-Resultate ist hierbei eine Modifikation der Beziehung zwischen  $\pi$ -Spinpopulation  $\rho_\mu$  und den HMO-Koeffizientenquadraten  $c_\mu^2$  vorgenommen (3).

$$\rho'_\mu = c_\mu^2 (\text{HMO}) - 0.02 \quad (3)$$

Diese Korrektur trägt der Tatsache Rechnung, daß sehr kleine Kopplungskonstanten häufig durch geringe *negative* Spinpopulationen zustande kommen; das in der einfachen HMO-Betrachtung nicht berücksichtigte Phänomen negativer Spinpopulationen – durch  $\pi$ - $\pi$ -Spinpolarisation hervorgerufen – läßt sich auch z. B. mit Hilfe des *McLachlan*-Formalismus<sup>53)</sup> nachvollziehen.

Ein Vergleich der berechneten Korrelation (Abb. 4: B) mit den experimentellen Daten (Abb. 4: A) zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung beider Diagramme und erlaubt somit die Zuordnung der Wasserstoff-Kopplungskonstanten (Tab. 1). Während die Spinpopulationen für die 3,3'- und 5,5'-Positionen mit zunehmendem  $h_N$  stetig sinken, steigt  $\rho'_{4,4'}$  kontinuierlich an. Interessant ist das Verhalten von  $\rho'_{6,6'}$  bzw.  $a_{\text{H}_{6,6'}}$ : Für diese Kopplungskonstante wird ein Nulldurchgang, d. h. ein Verschwinden der (nur positiv zu bestimmenden) experimentellen Kopplung  $a_{\text{H}_{6,6'}}$  erwartet, und in der Tat fehlt bei dem Beryllium- und dem Gallium-Komplex der vierte  $^1\text{H}$ -Parameter.

Charakteristisch ist ferner das Auftreten von Kreuzungspunkten in den Korrelationen der Abb. 4: Bei  $h_N \approx 0.4$  ist eine solche Kreuzung zwischen  $a_{\text{H}_3}$  und  $a_{\text{H}_4}$  zu er-

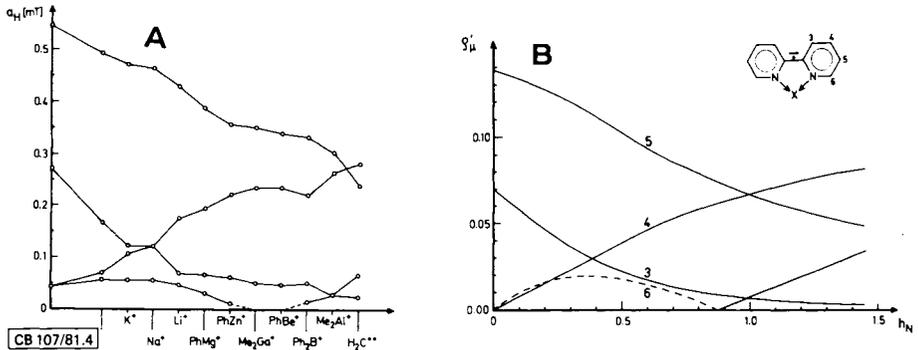
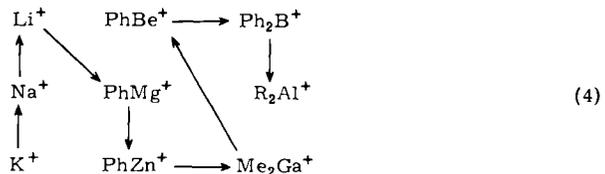


Abb. 4. (A) Graphische Darstellung der <sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten von Biphenyl (Ordinate) und 2,2'-Bipyridin-Radikalkomplexen, Zuordnung gemäß (B): Abhängigkeit der modifizierten Spinpopulation  $\rho'_\mu = c_\mu^2 - 0.02$  vom Coulomb-Parameter  $h_N$  für 2,2'-Bipyridin (durchbrochene Linie: negatives  $\rho'_\mu$ )

warten, dieser Forderung entspricht das experimentelle Resultat für den Komplex [(Na)bipy]•. Bei  $h_N = 1.0$  sind aus Symmetriegründen zwei Kreuzungspunkte vorausgesetzt, für die Aluminiumalkyl-Komplexe [(R<sub>2</sub>Al)bipy]• kann ein solches Verhalten tatsächlich in guter Näherung beobachtet werden. Lediglich die Spinverteilung in den dialkylierten Radikalkationen läßt sich durch noch höhere Parameter  $h_N$  charakterisieren, für Spezies dieser Art ist von Gerson<sup>54)</sup>  $h_N = 1.2$  vorgeschlagen worden.

Von allgemeinerem Interesse ist die Reihenfolge der Metallfragmente, die sich aus den ESR-Ergebnissen für die bipy-Radikalkomplexe ergibt (4).



Diese Sequenz verdeutlicht, in welchem Maße die Metallkationen durch ihre Koordination die Stickstoffzentren beeinflussen und damit die Spinverteilung modifizieren können. Die geringste Störung relativ zu freiem bipy<sup>-•</sup> wird erwartungsgemäß durch die Alkalimetalle Kalium und Natrium ausgeübt, diese Spezies sind wohl noch als echte „Ionenpaare“ ohne wesentlichen Ladungsausgleich zu bezeichnen<sup>23)</sup>; für den Elektronenaustausch des Ionenpaares [K<sup>+</sup>, bipy<sup>-•</sup>] mit dem freien Liganden sind Aktivierungsparameter bestimmt worden<sup>14)</sup>.

Schon beim Lithium-Komplex aber wurde auf Grund von NMR-Untersuchungen eine geringere Polarität der Metall-Stickstoff-Bindung vermutet<sup>25)</sup>, dies wird auch aus der Korrelation in Abb. 4 deutlich. Die Organometall-Derivate der 2. Hauptgruppe lassen eine weitere Verringerung des ionischen Bindungsanteils erkennen, und schließlich ist bei den Komplexen mit Elementen aus der dritten Hauptgruppe, besonders bei den Aluminiumverbindungen<sup>29)</sup>, der Übergang zu vorwiegend kovalentem Bindungscha-

rakter erreicht. Die starken Abweichungen der ESR-Kopplungskonstanten dieser Radikalkomplexe von den Werten für freies  $\text{bipy}^{\cdot-}$  entsprechen einem Anstieg des Coulomb-Parameters  $h_N$  von ca. 0.3 auf etwa 1.0 und machen somit deutlich, daß hier ein beträchtlicher Ladungsausgleich zwischen dem Kation  $\text{R}_2\text{M}^+$  und dem Anion  $\text{bipy}^{\cdot-}$  stattgefunden hat. Bestätigt wird dies auch durch das eher „molekulare“ als „ionische“ Lösungsverhalten dieser Radikalkomplexe in unpolaren Systemen<sup>29)</sup>. Unerwartet ist jedoch, daß das elektropositivere Aluminium „kovalentere“ Komplexe bildet als Bor, Ursache hierfür ist möglicherweise eine sterisch ungünstige Chelatstruktur des Borderivats mit kurzen B–N-Bindungslängen und daher stark deformierten Winkeln am Stickstoff- und Bor-Atom. Insgesamt ordnet sich aber auch die Bor-Verbindung gut in die Reihe der paramagnetischen Metall-Derivate ein, denn anders als bei Pyrazin-Komplexen<sup>31d, 34)</sup> besteht hier wegen der vierfachen Chelat-Koordination keine Möglichkeit zur Ausbildung einer  $\pi$ -Rückbindung<sup>31d)</sup>.

Verknüpft mit dem wachsenden Coulomb-Parameter  $h_N$  ist auch eine energetische Absenkung des in den Radikalen einfach besetzten Molekülorbitals  $b_1$  von  $\epsilon_j = -0.64 \beta$  für  $h_N = 0.3$  bis auf  $\epsilon_j = -0.40 \beta$  für  $h_N = 1.2$ . Dem entspricht experimentell ein steigendes Halbstufen-Reduktionspotential von  $E_{1/2}^{\text{Red}} = -1.59 \text{ V}$  für freies 2,2'-Bipyridin<sup>11)</sup> bis auf  $E_{1/2}^{\text{Red}} = -0.11 \text{ V}$  für das „Diquat“-Dikation<sup>55)</sup>. Die Reduktionspotentiale der Kationen  $[(\text{R}_n\text{M})\text{bipy}]^+$  sollten daher innerhalb dieses elektrochemischen Potentialbereiches liegen; die Komplexe sind als Spezialfall von *Weitzschen* Redoxsystemen anzusehen und bilden deshalb bei der Reduktion besonders beständige, in diesem Falle neutrale Radikalzwischenstufen<sup>56)</sup>.

## Zusammenfassung

Die vorliegende ESR-Untersuchung hat gezeigt, wie die Beschreibung von gleichartig aufgebauten Hauptgruppenmetall-Komplexen modifiziert werden muß, um dem spektroskopischen Verhalten Rechnung zu tragen: Ausgehend von vorwiegend ionischen Komplexen  $[\text{M}^+, \text{bipy}^{\cdot-}]$  mit polaren M–N-Bindungen kann durch Variation der Metallkomponente ein kontinuierlicher Übergang zu überwiegend kovalent aufgebauten Koordinationsverbindungen<sup>57)</sup> vollzogen werden, es läßt sich auf diese Weise eine ligandentypische Reihenfolge der Metallfragmente erhalten. Bemerkenswert ist dabei die hervorragende Korrelation der ESR-Meßgrößen mit den aus HMO-Störungsbetrachtungen gewonnenen Trends, gegenüber EHMO-<sup>58)</sup>, CNDO-<sup>12, 13)</sup> und INDO-Rechenmethoden<sup>32, 33)</sup> gewährt dieses vergleichende Verfahren eine höhere Zuverlässigkeit bei der Interpretation der ESR-Hyperfeinstruktur. Die für bipy-Komplexe häufig gestellte Frage nach dem „Oxidationszustand“ des Metalls<sup>9, 10, 24, 28)</sup> ist bei den hier vorgestellten Beispielen eindeutig zu beantworten, da der Ligand in allen Fällen als Radikalanion  $\text{bipy}^{\cdot-}$  vorliegt; komplexere Verhältnisse sind allerdings bei Übergangsmetall-Derivaten zu erwarten<sup>10, 27)</sup>.

Diese Untersuchungen wurden vom *Fonds der Chemischen Industrie* durch ein *Liebig-Stipendium* gefördert. Für Unterstützung mit Institutsmitteln danke ich Herrn Prof. Dr. H. Bock.

## Experimenteller Teil

Die ESR-Spektren wurden mit einem Gerät Varian E 9 aufgenommen (Meßfrequenz 9.5 GHz, 330 mT Magnetfeldstärke, 100 kHz Feldmodulation). Kopplungskonstanten und  $g$ -Faktoren sind in Relation zum Perylen-Radikalanion in DME<sup>59)</sup> bestimmt worden. – ESR-Computersimulationen wurden unter Verwendung des Spektren-Syntheseprogramms ESPLIT<sup>60)</sup> am Hochschulrechenzentrum Frankfurt durchgeführt.

Die Verbindungen Diphenylberyllium<sup>61)</sup>, Diphenylmagnesium<sup>62)</sup>, Trimethylgallium<sup>63a)</sup> und Trimethylindium-Diethyletherat<sup>63b)</sup> sind gemäß Literaturvorschriften hergestellt worden; alle weiteren verwendeten metallorganischen Substanzen wurden von *Alfa* bezogen.

Die Radikalerzeugung erfolgte in geschlossenen Glasapparaturen i. Hochvak., wobei zwei unterschiedliche Verfahren der Reaktionsführung die gleichen Ergebnisse lieferten.

(1): Sowohl durch die Umsetzung der meist farbigen 2,2'-Bipyridin-Organometall-Komplexlösungen mit destilliertem Kalium als auch durch die Reaktion von in THF gelöstem Bipyridinkalium mit der Organometallkomponente lassen sich die beschriebenen Radikalkomplexe **1** erhalten. Ohne Mitwirkung von Alkalimetall bilden sich nach (2) die Magnesium-Komplexe **1**,  $X = \text{RMg}$ , hierzu werden lediglich die entsprechenden Grignard-Reagenzien  $\text{R}_2\text{Mg}$  oder  $\text{RMgX}$  mit 2,2'-Bipyridin in THF umgesetzt<sup>30)</sup>.

- 1) F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., S. 119f., Wiley-Interscience, New York 1980.
- 2) W. R. McWhinnie und J. D. Miller, *Adv. Inorg. Radiochem.* **12**, 135 (1969).
- 3) F. Blau, *Monatsh. Chem.* **10**, 367, 375 (1889).
- 4) A. A. Schilt, *Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds*, Pergamon Press, London 1969.
- 5) S. F. Mason, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **2**, 89 (1968).
- 6) V. Balzani und V. Carosetti, *The Photochemistry of Coordination Complexes*, Academic Press, New York 1969.
- 7) Vgl. z. B. G. Wilke und G. Herrmann, *Angew. Chem.* **78**, 591 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 581 (1966).
- 8) G. E. Coates und S. I. E. Green, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3340.
- 9) S. Herzog und R. Taube, *Z. Chem.* **2**, 225 (1962); E. König und S. Herzog, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 585, 613, 701 (1970); S. Herzog, in: *Neuere Entwicklungen der anorganischen Chemie*, S. 366, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
- 10) Vgl. M. C. Hughes und D. J. Macero, *Inorg. Chem.* **15**, 2040 (1976).
- 11) K. B. Wiberg und T. P. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7154 (1970).
- 12) A. Rusina, A. A. Vlcek und S. Zalis, *Z. Chem.* **19**, 27 (1979); vgl. auch O. Gürtler, K. P. Dietz und P. Thomas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **396**, 217 (1973).
- 13) H. tom Dieck, K. D. Franz und F. Hohmann, *Chem. Ber.* **108**, 163 (1975).
- 14) W. L. Reynolds, *J. Phys. Chem.* **67**, 2866 (1963).
- 15) J. C. M. Henning, *J. Chem. Phys.* **44**, 2139 (1966).
- 16) T. Takeshita und N. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6421 (1971).
- 17) Vgl. z. B. *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Herausg. M. Szwarc, Bd. 1 und 2, Wiley-Interscience, New York 1972; insbesondere J. H. Sharp und M. C. R. Symons, S. 177ff. in Bd. 1.
- 18) V. Gutmann, *Chimica* **31**, 1 (1977).
- 19) B. Elschner und S. Herzog, *Arch. Sci.* **11**, Spec. No. 160 (1958).
- 20) E. König und H. Fischer, *Z. Naturforsch.*, Teil A **17**, 1063 (1962).
- 21) A. Zahlan, F. W. Heineken, M. Bruin und F. Bruin, *J. Chem. Phys.* **37**, 683 (1962).
- 22) J. dos Santos-Veiga, W. L. Reynolds und J. R. Bolton, *J. Chem. Phys.* **44**, 2214 (1966).
- 23) C. Gooijier, N. H. Velthorst und C. MacLean, *Mol. Phys.* **24**, 1361 (1972).
- 24) J. Boersma, A. Mackor und J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **99**, 337 (1975). – Über zinkorganische bipy-Radikalkomplexe berichtet auch M. F. El-Shazly, *Inorg. Chim. Acta* **26**, 173 (1978), die angegebenen Kopplungskonstanten sind allerdings völlig identisch mit den für unkomplexiertes bipy<sup>••</sup> vorgestellten Parametern: R. E. Dessy, J. C. Charkoudian und A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 738 (1972).

- 25) Vgl. auch NMR-Untersuchungen: *T. Takeshita* und *N. Hirota*, Chem. Phys. Lett. **4**, 369 (1969); J. Chem. Phys. **58**, 3745 (1973).
- 26) *I. M. Brown* und *S. I. Weissman*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2528 (1963); J. Chem. Phys. **42**, 1105 (1965).
- 27) *E. König*, Z. Naturforsch., Teil A **19**, 1139 (1964).
- 28) *M. A. Kuck* und *G. Urry*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 426 (1966).
- 29) *W. Kaim*, J. Organomet. Chem. **201**, C5 (1980); (1981), im Druck.
- 30) *W. Kaim*, Angew. Chem. **93** (1981), im Druck.
- 31) Vgl. auch *W. Kaim*, <sup>31a)</sup> Inorg. Chim. Acta **53**, L151 (1981). – <sup>31b)</sup> Angew. Chem. **93**, 620, 621 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 599, 600 (1981). – <sup>31c)</sup> J. Organomet. Chem. (1981), im Druck. – <sup>31d)</sup> Z. Naturforsch., Teil B **36**, 677 (1981).
- 32) *P. D. Sullivan*, *J. Y. Fong*, *M. L. Williams* und *V. D. Parker*, J. Phys. Chem. **82**, 1181 (1978).
- 33) *P. D. Sullivan* und *M. L. Williams*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1711 (1976).
- 34) *W. Kaim*, unveröffentlicht.
- 35) Einen nicht näher charakterisierten berylliumorganischen Radikalkomplex beschrieben *W. Strohmeier* und *G. Popp*, Z. Naturforsch., Teil B **22**, 891 (1967).
- 36) Vgl. *K. Scheffler* und *H. B. Stegmann*, Elektronenspinresonanz, S. 81 ff., Springer-Verlag, Heidelberg 1970, oder *F. Gerson*, High Resolution E.S.R. Spectroscopy, S. 66 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 37) Vgl. auch *W. Kaim*, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 150 (1981), oder Lit.<sup>30)</sup>
- 38) *K. H. Thiele* und *W. Brüser*, Z. Anorg. Allg. Chem. **348**, 179 (1966); **349**, 33 (1967).
- 39) *L. Banford* und *G. E. Coates*, J. Chem. Soc. **1964**, 3564.
- 40) *J. Y. Corey* und *R. Lamberg*, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 275 (1972).
- 41) *A. J. Carty*, Can. J. Chem. **46**, 3779 (1968); *A. J. Carty*, *K. R. Dymock* und *P. M. Boorman*, ebenda **48**, 3525 (1970); *A. T. McPhail*, *R. W. Miller*, *C. G. Pitt*, *G. Gupta* und *S. C. Srivastava*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1657.
- 42) *W. Strohmeier*, Z. Elektrochem. **60**, 396 (1956); *W. Strohmeier* und *K. Nützel*, ebenda **62**, 188 (1958); *W. Strohmeier* und *F. Seifert*, ebenda **63**, 683 (1959); *W. Strohmeier* und *K. Hümpfner*, ebenda **60**, 1111 (1956), und **61**, 1011 (1957).
- 43) Vgl. auch *H. Lehmkuhl* und *H. D. Kobs*, Liebigs Ann. Chem. **719**, 11 (1968).
- 44) *J. E. Leffler*, *G. B. Watts*, *T. Tanigaki*, *E. Dolan* und *D. S. Miller*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3825 (1970).
- 45) *T. J. DuPont* und *J. L. Mills*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6375 (1975).
- 46) Werte für  $A_{150}$  aus: *B. A. Goodman* und *J. B. Raynor*, Adv. Inorg. Radiochem. **13**, 136 (1970).
- 47) *G. Henrici-Olivé* und *S. Olivé*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1969**, 113.
- 48) *H. B. Stegmann*, *K. B. Ulmschneider*, *K. Hieke* und *K. Scheffler*, J. Organomet. Chem. **118**, 259 (1976).
- 49) *G. A. Razuvayev*, *G. A. Abakumov*, *E. S. Klimov*, *E. N. Gladyshev* und *P. Y. Bayushkin*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1977**, 1128 [Chem. Abstr. **87**, 68446b (1977)].
- 50) <sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten für die metallorganischen Reste R werden nicht beobachtet, vgl. Lit.<sup>31c, d)</sup>
- 51) Die in der Literatur verwendete Zählweise für 2,2'-Bipyridin entspricht oft nicht korrekter IUPAC-Nomenklatur.
- 52) Vgl. *E. Heilbronner* und *H. Bock*, Das HMO-Modell und seine Anwendung, S. 132 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 53) *A. D. McLachlan*, Mol. Phys. **3**, 233 (1960).
- 54) *F. Gerson*, Hochauflösende Elektronenspinresonanz, S. 119 f., Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- 55) *S. Hünig*, *J. Groß* und *W. Schenk*, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 324.
- 56) *K. Deichert* und *S. Hünig*, Angew. Chem. **90**, 927 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 875 (1978); *S. Hünig* und *H. Berneth*, Top. Curr. Chem. **92**, 1 (1980).
- 57) *P. N. Kapoor* und *R. C. Mehrotra*, Coord. Chem. Rev. **14**, 1 (1974).
- 58) *K. Gustav*, Z. Chem. **15**, 39, 120 (1975); Z. Phys. Chem. (Leipzig) **257**, 28 (1976).
- 59) *J. R. Bolton*, J. Phys. Chem. **71**, 3702 (1967).
- 60) *W. Kaim* und *H. Bock*, J. Organomet. Chem. **164**, 281 (1979).
- 61) *G. Wittig* und *D. Wittenberg*, Liebigs Ann. Chem. **606**, 15 (1957).
- 62) *W. Strohmeier*, Chem. Ber. **88**, 1218 (1955).
- 63) Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. 13/4, Verlag Thieme, Stuttgart 1970. – <sup>63a)</sup> S. 323. – <sup>63b)</sup> S. 351.

[107/81]