

40. Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung

46. Mitteilung¹⁾

Titrationen von Tetracyanethen mit Alkali- und Erdalkalimetallen in aprotischen Lösungen

von Hans Bock* und Markus Kleine

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt (Main)

Professor Fabian Gerson gewidmet

(20.XI.96)

Electron Transfer and Ion-Pair Formation: Titrations of Tetracyanoethene by Alkaline and Alkaline Earth Metals in Aprotic Solution

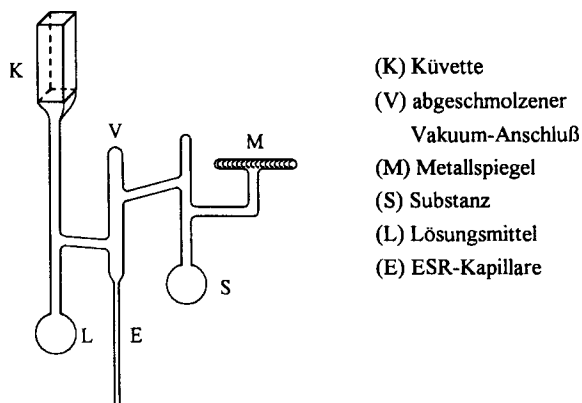
For alkaline and earth alkaline metal 'titrations' of the π -acceptor tetracyanoethene in aprotic ($c(\text{H}^{\oplus}) < 0.1$ ppm) solution, UV/VIS and ESR spectra have been measured in a sealed glass apparatus. Isosbestic points prove uniform but differing metal-mirror reduction processes for $[\text{Li}]_x$, $[\text{Na}]_x$, and $[\text{K}]_x$ vs. $[\text{Cs}]_x$. The formation of solvent-shared or solvent-separated contact ion pairs detected is supported by subsequent crystallization and structure determination. For the tetracyanoethene radical anion, semiempirical PM 3 calculations with limited configuration interaction allow to reproduce the structural data as well as the long-wavelength charge-transfer excitation.

Ausgangspunkte. – Aktuelles Interesse an Ein- und Mehrelektronentransfer-Reaktionen belegen zahlreiche Beispiele, welche von der photochemisch induzierten Ladungstrennung in biologischen Systemen [2], den 10-Å-Elektronensprüngen über Isolator-Abstandhalter zwischen elektronenreichen und elektronenarmen Zentren [3] oder dem laser-spektroskopischen Nachweis von (Donator/Akzeptor)-Zwischen-Komplexen in Nitrierungs-Reaktionen [4] bis zur Kristallisation des ersten Tetraanion-Salzes eines Kohlenwasserstoffes [5] reichen. Apparate-technische Entwicklungen betreffen unter anderem die Elektronenspektroskopie durch transparente Elektroden zum Nachweis von Oberflächen-Redoxadsorbaten [6].

In diesem Zusammenhang war es erstrebenswert, Metall-Reduktionen organischer Verbindungen unter aprotischen Bedingungen ($c(\text{H}^{\oplus}) < 0,1$ ppm) sowohl UV/VIS- als auch ESR/ENDOR-spektroskopisch verfolgen zu können, wofür sich die in *Schema 1* dargestellte, an einer Vakuum-Linie füllbare Glasapparatur [7] bewährt. Geschicktes Drehen der kühlbaren Präparations- und Meßzelle erlaubt Herstellen, Verdünnen und Konzentrieren der Untersuchungslösungen (L + S), ihren zeitlich begrenzbaren Kontakt mit einem blanken Metallspiegel (M) und das Registrieren ihrer UV/VIS- sowie ESR/ENDOR-Spektren (K + E). Repetierend aufgezeichnete Elektronenspektren (K) von

¹⁾ 45. Mitteilung: [1].

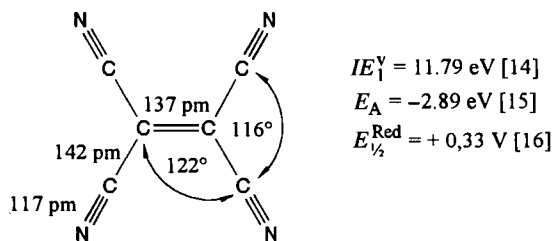
Schema 1



Reaktionslösungen können sich in einem oder mehreren isobestischen Punkten (IS) [8–10] konstanter Extinktion schneiden. Ein solcher Befund belegt, daß nur eine unabhängige Teilreaktion einheitlich abläuft und gegebenenfalls chemisch, thermisch oder photochemisch beeinflusst werden kann [8–10]. Vorsicht ist bei Diskussionen isobestischer Punkte von simultan ablaufenden oder aufeinander folgenden, zeitlich getrennten Teilreaktionen geboten.

Die Vorteile (ESR/ENDOR + UV/VIS)-spektroskopischer Messungen betreffen insbesondere Strukturhinweise für paramagnetische Redox-Produkte, den Nachweis auch diamagnetischer Molekülonen in Lösungen und aus integrierten Bandenintensitäten abschätzbare Gleichgewicht-Konzentrationen [10]. Für unsere Kristallzuchtungen und Strukturbestimmungen zur Kationen-Solvatation und insbesondere zur Kontaktionenbildung²⁾ konnten zahlreiche wichtige Informationen gewonnen werden. Vorgehen und Ergebnisse seien in *Schema 2* an Tetracyanoethen (= Ethene-1,1,2,2-tetracarbonitrile)³⁾ erläutert.

Schema 2

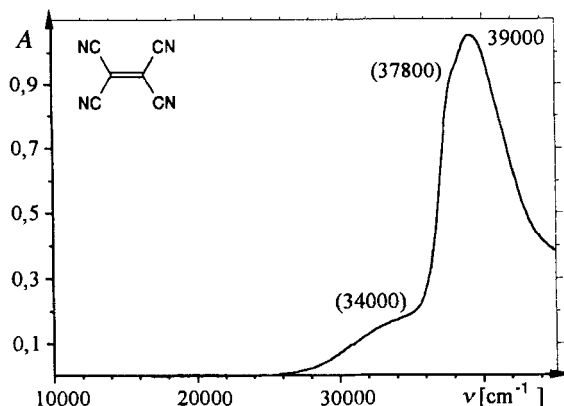


Tetracyanoethen ist ein π -Elektronenakzeptor mit hoher erster vertikaler Ionisierungsenergie IE_1^y , beträchtlich negativer Gasphasen-Elektronenaffinität E_A sowie positivem Halbstufen-Reduktionspotential $E_{1/2}^{\text{Red}}$ und wird daher häufig zu Darstellung von

²⁾ Für Zusammenfassung s. [11], für Vortragsreferate s. [12].

³⁾ Für Strukturbestimmungen s. [13 a], für Neutronenbeugung s. [13 b] und für Elektronenbeugung (Gasphase) s. [13 c].

Schema 3

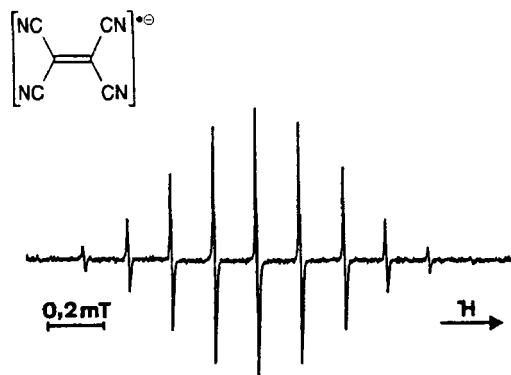


(Donator/Akzeptor)-Komplexen [17] sowie organischer Leiter und Ferromagneten verwendet [18]. Sein planares Molekülgerüst zeigt übliche Bindungslängen und Winkel [13]. In seinem Elektronenspektrum in 1,2-Dimethoxyethan (*Schema 3*) sind ein Maximum bei $39\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\lg \varepsilon = 3,9$) und eine Schulter bei $37\,800\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Die Absorptionsbanden-Schulter bei $34\,000\text{ cm}^{-1}$ stammt von einem (Donator/Akzeptor)-Komplex mit dem Lösungsmittel 1,2-Dimethoxyethan [19].

Hier werden 'Titrations' von Tetracyanoethen mit den Alkalimetallen Li, Na, Ka (teils unter Zusatz von 2.2.2-Kryptand) und Cs sowie den Erdalkalimetallen Mg und Ba unter aprotischen Bedingungen in 1,2-Dimethoxyethan beschrieben, welches wegen seiner energetisch günstigen Kation-Chelatisierung ein vorzügliches Lösungsmittel ist. Der Verlauf der Reduktionsreaktionen wird jeweils elektronenspektroskopisch verfolgt und zusätzlich ESR-spektroskopisch das Tetracyanoethen-Radikalanion nachgewiesen (*Schema 4*; $g = 2,0026$ und $a_N = 0,1564\text{ mT}$ [20]). Hyperfein-Aufspaltungen durch Gegenkationen werden bei Raumtemperatur in 1,2-Dimethoxyethan nicht beobachtet.

Die Messungen in der jeweils bei 10^{-5} mbar abgeschmolzenen Glasapparatur (*Schema 1*) liefern insbesondere Informationen über die Kontaktionenbildung bei Einelektron-Reduktionen.

Schema 4



‘UV/VIS-spektroskopische Titrationsen’ von Tetracyanoethen mit Li-Metall. – Bei der schrittweisen Reduktion werden isosbestische Punkte bei $36\,500\text{ cm}^{-1}$ und $41\,500\text{ cm}^{-1}$ beobachtet (Fig. 1) und belegen einen einheitlichen Reaktionsverlauf ohne Parallel- oder Folgereaktionen. Die Intensität der Absorptionsbande des Neutralmoleküls bei $39\,000\text{ cm}^{-1}$ nimmt stetig ab, während diejenige des Tetracyanoethen-Radikalanions bei $24\,000\text{ cm}^{-1}$ ansteigt. Bei fortschreitender Reduktion färbt sich die Lösung gelb und im ESR-Spektrum werden die Signale des Tetracyanoethen-Radikalanions (Schema 4) beobachtet.

Die erste Absorptionsbande des Tetracyanoethen-Radikalanions zeigt eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur dreizehn aufgelöster Maxima (Fig. 1). Die Bande bei $24\,000\text{ cm}^{-1}$ weist mit $\lg \epsilon \approx 3,9$ die größte Intensität auf, wird von der Absorption der Neutralverbindung überlagert und ist wie die Banden mit Maxima bei $37\,400$ und $39\,200\text{ cm}^{-1}$ aufgrund der bei Konzentrationszunahme beobachteten Intensitätserhöhungen (Fig. 1) dem Radikalanion zuzuordnen. Die bei *ca.* $34\,000\text{ cm}^{-1}$ angedeutete Bande könnte durch (Donator/Akzeptor)-Komplexe des Tetracyanoethens oder seines Radikalanions mit dem Lösungsmittel verursacht sein.

Reduktion mit Na. – Die schrittweise Reduktion von Tetracyanoethen in 1,2-Dimethoxyethan an einem Na-Metallspiegel wird wiederum nach jedem jeweils kurzzeitigen Kontakt der Lösung elektronenspektroskopisch verfolgt. Der Reduktionsverlauf gleicht dem mit Li-Metall (Fig. 1) und es tritt erneut bei $36\,500\text{ cm}^{-1}$ ein isosbestischer Punkt auf.

Einkristalle des Radikalanion-Salzes $[(\text{Tetracyanoethen}^{\ominus})\text{Na}^{\oplus}(1,2\text{-Dimethoxyethan})]_{\infty}$ konnten gezüchtet und ihre Tieftemperatur-Struktur (*cf.* Fig. 4: Na 1 und Na 2) bestimmt werden [21]; Die Einheitszelle der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ enthält zwei Formeleinheiten (*cf.* Fig. 5: Na 1) und die Tetracyanoethen-Radikalanionen finden sich in parallelen, gegeneinander versetzten Doppelschichten angeordnet, in welche die Na-Gegenkationen mit ihren 1,2-Dimethoxyethan-Solvatliganden eingelagert sind

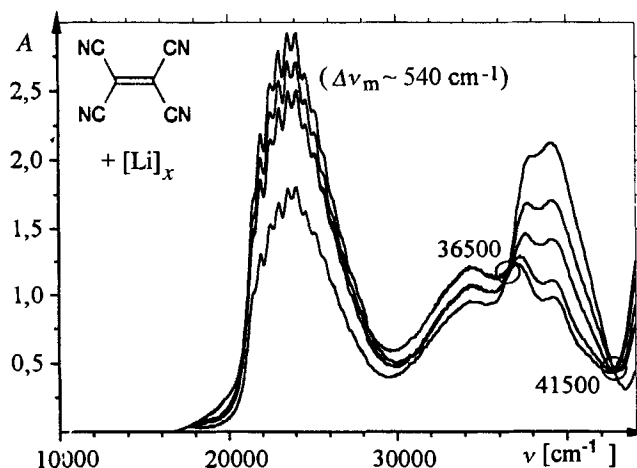


Fig. 1. Redox-Titration von Tetracyanoethen in 1,2-Dimethoxyethan-Lösung an einem Li-Metallspiegel bei 295 K (O: isosbestischer Punkt [cm^{-1}])

(*cf. Fig. 5: Na 2*). Ihr Abstand innerhalb der 385 pm voneinander entfernten Doppelschichten beträgt 300 pm und es sind jeweils vier Kontakte $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{N}$ zu den N-Zentren von vier verschiedenen Tetracyanoethen-Radikalanionen zu erkennen. Durch diese paarweise Verbrückung bildet sich eine Raumnetzstruktur mit Röhren in Richtung der *a*-Achse aus [21]. Durch zwei zusätzliche Kontakte $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}$ zu den 1,2-Dimethoxyethan-Solvatliganden sind die Na^{\oplus} -Gegenkationen insgesamt sechsfach koordiniert (*cf. Fig. 5: Na 2*).

Ein unter aprotischen Bedingungen ($c(\text{H}^{\oplus}) < 0,1$ ppm) in 1,2-Dimethoxyethan aufgelöster Kristall des Radikalanion-Salzes liefert ein UV/VIS-Spektrum, welches mit dem während der Redox-Titration registrierten (vgl. *Fig. 1*) identisch ist. Das ESR-Spektrum (*Schema 4*) belegt in den verdünnten 10^{-3} – 10^{-4} -M-Lösungen solvens-separierte Tetracyanoethen-Radikalanionen, während der Kristall Kontaktionen-Paare [Tetracyanoethen $^{\ominus}$ Na^{\oplus} (1,2-Dimethoxyethan)] $_{\infty}$ mit 1,2-Dimethoxyethan-solvatisierten Na-Gegenkationen enthält (*cf. Fig. 5: Na 1 und Na 2*).

Reduktionen mit K und mit K/2.2.2-Kryptand. – Die ‘K-Titration’ von Tetracyanoethen verläuft analog der mit Na und der Reduktionsverlauf gleicht nach den registrierten UV/VIS-Spektren mit einem isosbestischen Punkt $36\,500\text{ cm}^{-1}$ (*Fig. 2, a*) weitgehend der Umsetzung mit Li-Metall (*Fig. 1*).

Die Zugabe von 2.2.2-Kryptand (= 4,7,13,15,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]-hexacosane) ändert weder den Reduktionsverlauf noch die Lage des isosbestischen Punktes bei $36\,500\text{ cm}^{-1}$ (*Fig. 2, b*). Der Extinktionsanstieg oberhalb $42\,000\text{ cm}^{-1}$ ist durch den Kryptanden ($\nu_m = 46\,100\text{ cm}^{-1}$ in H_2CCl_2) bedingt.

Die vergleichbaren UV/VIS- und ESR-Spektren der Reduktionen an Li-, Na- sowie K-Metallspiegeln (*Fig. 1* sowie *2, a* und *Schema 4*) und insbesondere nach Zugabe des 2.2.2-Kryptanden, belegen, daß die Kontakt-Ionenpaare des Tetracyanoethen-Radikalanions in verdünnten 1,2-Dimethoxyethan-Lösungen bevorzugt solvens-separiert vorliegen. Die 1,2-Dimethoxyethan-Solvatation der K^{\oplus} -Kationen wird zusätzlich durch die Strukturbestimmung des Radikalanion-Salzes [Tetracyanoethen $^{\ominus}$ K^{\oplus} (1,2-Dimethoxyethan)] $_{\infty}$ (*cf. Fig. 4: K 1 und K 2*) bewiesen, für welche die Kristalle aus den hier UV/VIS-charakterisierten Lösungen unter Ar gezüchtet werden können [22].

Die Strukturbestimmung zeigt, daß die Radikalanionen als Dimere $[(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2]^{\ominus}$ $_2$ vorliegen, welche in Stapeln (*cf. Fig. 4, K 1*) mit alternierenden Abständen von 299 pm und 370 pm senkrecht zu gewellten parallelen Ebenen angeordnet sind. Die K^{\oplus} -Gegenkationen sind siebenfach koordiniert (*cf. Fig. 4, K 2*), da zusätzlich zu den beiden 279 und 282 pm langen Kontakten $\text{K}^{\oplus} \cdots \text{O}$ zu 1,2-Dimethoxyethan-Solvatliganden ein 295 pm langer Kontakt zu einem weiteren gebildet wird. Die ($\text{K}^{\oplus} \cdots \text{N}$)-Kontakt-abstände zu den diagonal gegenüberliegenden Zentren N(11) und N(22) betragen 282 bzw. 285 pm, und die zu den Zentren N(12) und N(21) zweier weiterer Radikalanionen 296 bzw. 305 pm (*cf. Fig. 4, K 2*).

Reduktion mit Cs. – Die schrittweise Reduktion von Tetracyanoethen an einem Cs-Metallspiegel (vgl. *Exper. Teil*) verläuft wie die bereits beschriebenen ‘Alkalimetall-Titrationen’ (*Fig. 1* und *2*). Die registrierten UV/VIS-Spektren unterscheiden sich jedoch erheblich, denn es werden zwei konsekutive Reduktions-Teilschritte beobachtet (*Fig. 3, a* und *b*).

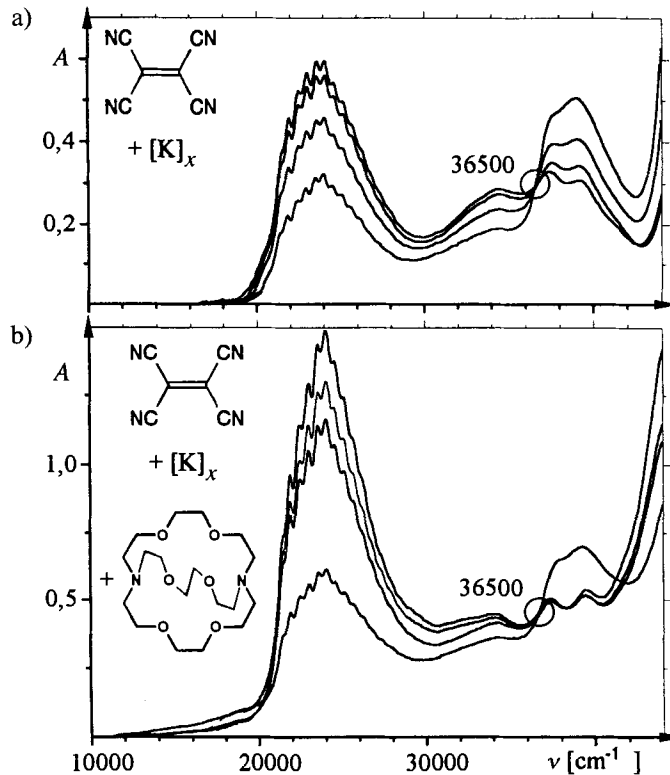


Fig. 2. Redox-Titrations von Tetracyanoethen in 1,2-Dimethoxyethan an einem K-Metallspiegel bei 295 K a) ohne und b) unter Zugabe von 2.2.2-Kryptand (O: isosbestische Punkte [cm^{-1}])

Der Reduktionsverlauf läßt sich an der abnehmenden Intensität der Absorptionsbande von Tetracyanoethen und der ansteigenden seines Radikalanions verfolgen. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Alkalimetall-Titrations mit isosbestischen Punkten stets bei $36\,500\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 1 und 2), werden zunächst zwei isosbestische Punkte bei $31\,100$ und $44\,000\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3,a) beobachtet. Bei weiterem Metallkontakt sinkt die Intensität der Radikalanion-Bande bei $24\,000\text{ cm}^{-1}$ und es treten eine neue Absorptionsbande bei $29\,900\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3,b) sowie ein weiterer isosbestischer Punkt bei $27\,500\text{ cm}^{-1}$ auf. Für die ungeklärte Herkunft der Absorptionsbande bei $29\,000\text{ cm}^{-1}$ läßt sich vermuten, daß sie der beginnenden Dimerisierung des Radikalanions zuzuordnen ist, welches bei tiefen Temperaturen Maxima bei $18\,500$ und $28\,000\text{ cm}^{-1}$ aufweist [23]. Zusätzlich ändern sich bei fortschreitender Reduktion die Intensitätsverhältnisse der Schwingungsfeinstruktur (Fig. 3,a) und die gleichzeitige Intensitätsabnahme der Bande bei $34\,000\text{ cm}^{-1}$ für den (Donator/Akzeptor)-Komplex aus Tetracyanoethen- und 1,2-Dimethoxyethan-Molekülen (Schema 3) legt einen Einfluß des Cs^{\oplus} -Gegenkations nahe. Dessen großer Ionenradius von 169 pm und seine hierdurch erniedrigte Solvationsenthalpie bewirken vermutlich, daß sich bereits in verdünnten Lösungen keine solvens-umhüllten Kontakt-Ionenpaare mehr bilden. Diese Annahme wird durch die solvat-freie Kristallisation des Cs-Tetracyanoethen-Radikalanion-Salzes gestützt [24] (Fig. 4, Cs 1 und Cs 2).

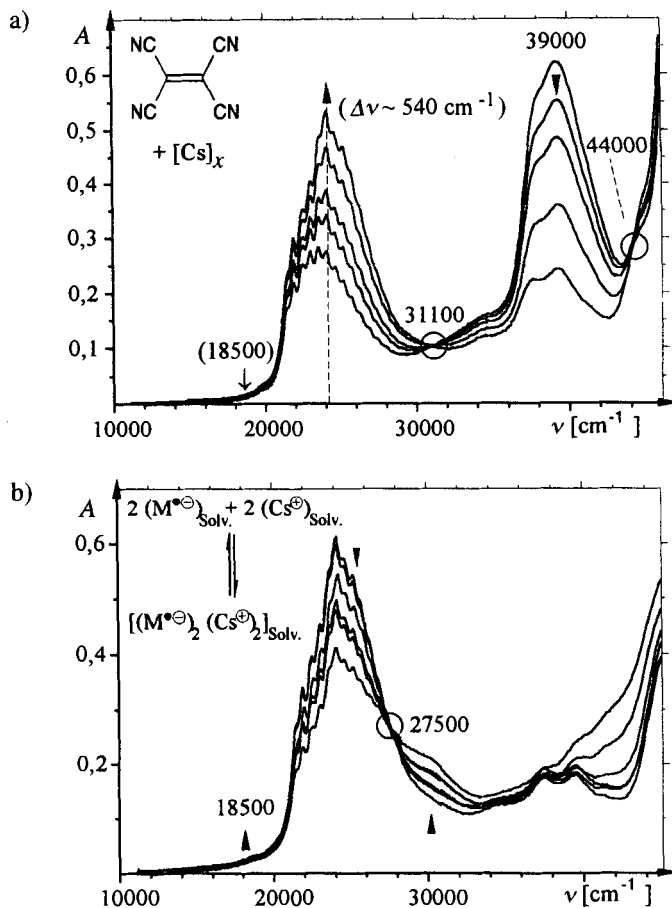


Fig. 3. Redox-Titration von Tetracyanoethen in 1,2-Dimethoxyethan mit Cs-Metall bei 295 K. a) Erste und b) zweite Reduktionsstufe (O: isobestischer Punkt [cm^{-1}], ▲ und ▼: Intensitätsänderungen).

Das Cs-Tetracyanoethen-Radikalanion-Salz kristallisiert solvat-frei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$; die Einheitszelle enthält acht Radikalanionen und Cs^\oplus -Gegenkationen (Fig. 5, Cs). Im Kristall finden sich die Tetracyanoethen-Radikalanionen in gegeneinander versetzten und durch Cs^\oplus -Kationen verbundenen Stapeln angeordnet. Die Tetracyanoethen-Radikalanionen werden entweder sieben- oder achtfach Cs^\oplus -koordiniert und die Cs^\oplus -Kationen entweder sieben- oder neunfach N-koordiniert (Fig. 4, Cs 1). Die Kontaktabstände $\text{Cs}^\oplus \cdots \text{N}$ betragen bei achtfacher N-Koordination zwischen 326 pm und 339 pm und bei neunfacher zwischen 313 pm und 348 pm. Die zentralen (C–C)-Bindungen der beiden verschiedenartigen Tetracyanoethen-Radikalanionen sind unterschiedlich lang und betragen im achtfach koordinierten 141 pm und im siebenfach koordinierten 145 pm.

Die Kristallstrukturen der Tetracyanoethen-Radikalanion-Salze [21] [22] [24] (Fig. 4) mit 1,2-Dimethoxyethan-solvatisierten Na^\oplus - sowie K^\oplus - und solvat-freien Cs^\oplus -Gegenkationen zeigen beträchtliche Unterschiede. Die UV/VIS- und ESR-spektroskopischen

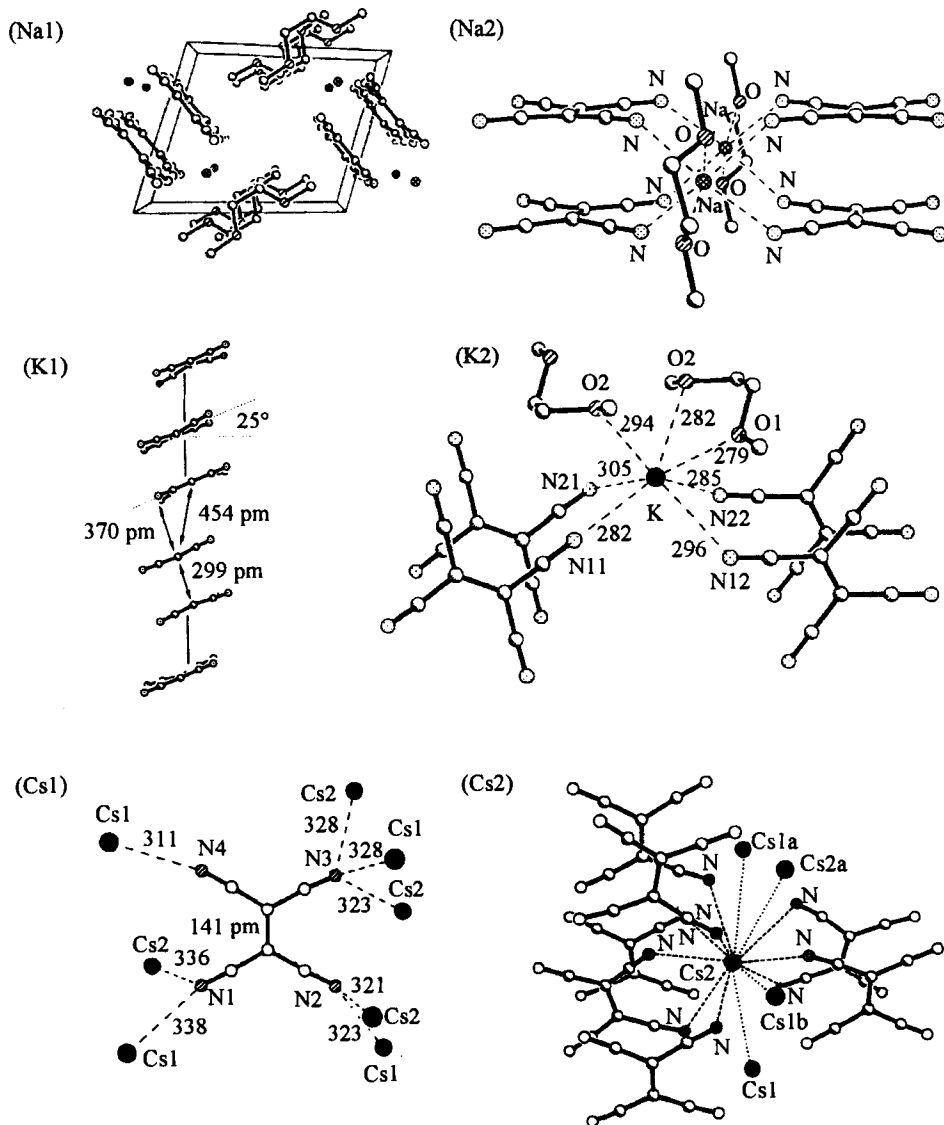


Fig. 4. Vergleich der Einkristallstrukturen von Tetracyanoethen-Radikalanion-Salzen. Tetracyanoethen-Na-1,2-Dimethoxyethan bei 150 K mit (Na1) Einheitszelle (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$) in Richtung der a -Achse sowie (Na2) Umgebung der 1,2-Dimethoxyethan-solvatisierten und insgesamt sechsfach koordinierten Na^\oplus -Gegenkationen; Tetracyanoethen-K-1,2-Dimethoxyethan bei 213 K, mit (K1) Stapelung der Tetracyanoethen-Radikalanionen sowie (K2) siebenfache Koordination des K^\oplus -Gegenkations und das solvens-freie Tetracyanoethen-Cs bei 150 K (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 8$), ausschnittsweise gekennzeichnet durch (Cs1) da achtfach koordinierte der beiden verschiedenen Tetracyanoethen-Radikalanionen sowie (Cs2) das neunfach N-koordinierte der beiden verschiedenen Cs^\oplus -Gegenkationen.

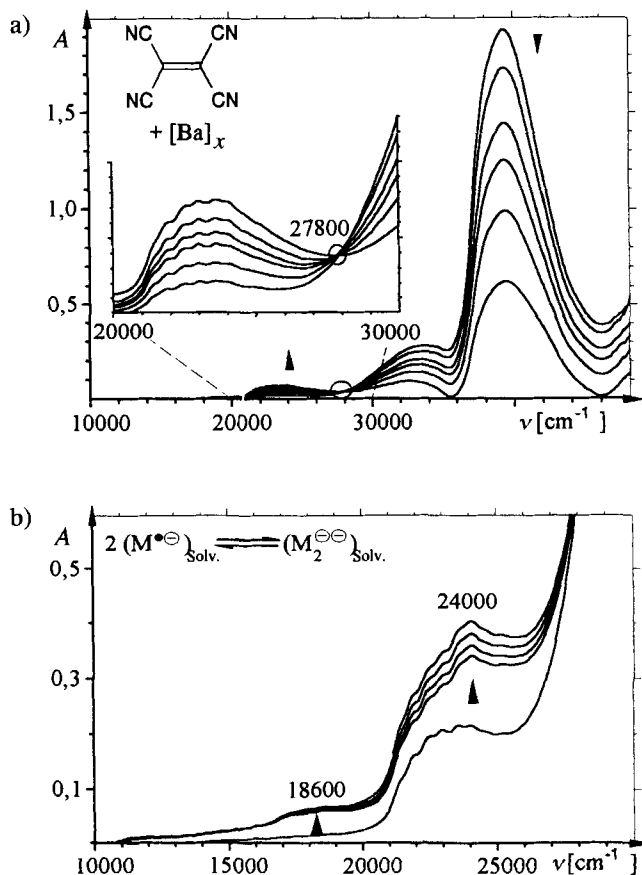


Fig. 5. Redox-Titrations von Tetracyanoethen in 1,2-Dimethoxyethan an einem Ba-Metallspiegel bei 295 K. a) $\sim 10^{-2}$ M Lösung (O: isosbestischer Punkt [cm^{-1}], \blacktriangle sowie \blacktriangledown : Intensitätsänderungen) und b) Reduktionsteilschritte in $\sim 10^{-4}$ M Lösung (vgl. Text).

Untersuchungen belegen in den 1,2-Dimethoxyethan-Lösungen stets überwiegend solvens-getrennte Kontaktionen-Paare, so daß die nur schwach gebundene Solvathülle des Cs^{\oplus} -Gegenkations vermutlich erst bei der Kristallisation gegen energetisch günstigere N-Kontakte eingetauscht wird.

Reduktionen mit Mg und Ba. – Eine Mg-Reduktion von Tetracyanoethen läßt sich nicht eindeutig nachweisen, da nur ein schwaches ESR-Signal und eine Absorptionsbande geringer Intensität des gebildeten Tetracyanoethen-Radikalanions beobachtet werden [7].

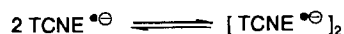
Im Gegensatz hierzu gelingt eine schrittweise Reduktion von Tetracyanoethen in 1,2-Dimethoxyethan-Lösung durch kurzzeitige Kontakte mit einem Ba-Metallspiegel, welcher bei 10^{-5} – 10^{-6} mbar Druck mit einer ‘Gebläseflamme’ in einem Quarzrohr (vgl. *Exper. Teil*) erzeugt werden kann. Die UV/VIS-Spektren (Fig. 5) belegen eine langsam zunehmende Intensität der Bande des Tetracyanoethen-Radikalanion-Bandes

bei 24000 cm^{-1} , während diejenige des Tetracyanoethen-Moleküls (*Schema 3*) bei 39000 cm^{-1} abnimmt (*Fig. 5*). Dieser Befund läßt sich mit der gegenüber den Alkalimetallen $[\text{Na}]_x$, $[\text{K}]_x$ und $[\text{Cs}]_x$ höheren ersten vertikalen Ionisierungsenergie von Ba von $5,21\text{ eV}$ erklären, welche das Elektronentransfer-Gleichgewicht zum Tetracyanoethen-Radikalanion verschiebt. Der isosbestische Punkt wird bei 27800 cm^{-1} beobachtet (*Fig. 5,a*) und ein ESR-Spektrum zeigt die Feinstruktur des Tetracyanoethen-Radikalanions (*Schema 4*).

Redox-Titrationen an einem Ba-Metallspiegel können in $\sim 10^{-2}\text{ M}$ Lösungen (*Fig. 5,a*) durchgeführt werden, weil die Reduktion bereits dann etwa so rasch erfolgt wie die durch Alkalimetalle in 100fach verdünnten Lösungen. Ein isosbestischer Punkt kann bei 27800 cm^{-1} beobachtet werden (*Fig. 5 a*), obwohl sich die intensitätsstärkeren Tetracyanoethen-Absorptionsbanden selbst in 1-mm-Küvetten nicht mehr registrieren lassen.

Das $\text{Ba}^{\oplus\oplus}$ -Dikation besitzt einen, dem K^{\oplus} -Kation vergleichbaren Ionenradius von 135 pm und sollte wegen seiner höheren effektiven Kernladung von den 1,2-Dimethoxyethan-Chelatliganden noch stärker solvatisiert werden. Bei geringerer Konzentration von 10^{-4} M (*Fig. 5*) wird das eingesetzte Tetracyanoethen jedoch nicht vollständig reduziert und es tritt bei fortschreitender Ba-Reduktion eine neue Absorptionsbande mit Maximum bei 18600 cm^{-1} auf. Zugleich ändern sich die Intensitäten der schwingungsfinestrukturierten Bande bei 24000 cm^{-1} und deuten – wie bei der Redox-Titration mit Cs (*Fig. 3,b*) – die Bildung solvens-separierter Kontakt-Ionenpaare in den konzentrierteren Lösungen an. Die neu auftretende Bande bei 18600 cm^{-1} wird einer ‘charge-transfer’-Anregung zwischen zwei Tetracyanoethen-Radikalanionen zugeordnet [23], welche in einem (Monomer/Dimer)-Gleichgewicht erfolgt (*Schema 5*).

Schema 5

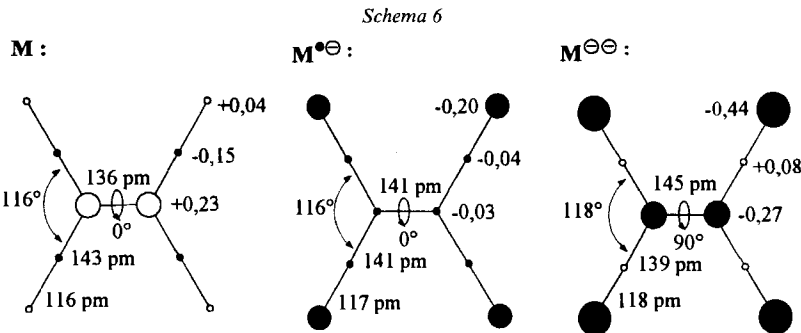


Die Aggregation von Alkalimetall-Ionenpaaren erfolgt erst bei tiefen Temperaturen [25] und erklärt zugleich die für Tetracyanoethen-Radikalanionen beobachtete Solvatochromie von einem gelben Monomer zu einem ‘rosaroten’ Dimer. Die hier bei Raumtemperatur auftretende ‘charge-transfer’-Absorptionsbande (*Fig. 5,b*) ließe sich mit einer energetisch begünstigten Annäherung zweier Tetracyanoethen-Radikalanionen im Feld des zweifach positiv geladenen $\text{Ba}^{\oplus\oplus}$ -Gegenkations zwanglos erklären.

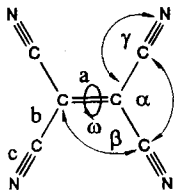
Diskussion der Meßergebnisse für Tetracyanoethen und seine Molekülanionen. – Für Tetracyanoethen M, sein Radikalanion $\text{M}^{\bullet\ominus}$ und sein Dianion $\text{M}^{\ominus\ominus}$ sind zur Interpretation der Meßergebnisse geometrie-optimierte MNDO-Berechnungen (*Schema 6*) durchgeführt worden. Die MNDO-Resultate (*Tab.*) stimmen mit bekannten Strukturdaten [13] [18] [21] [22] [24] [26] vorzüglich überein.

Die semi-empirische MNDO-Näherung reproduziert die experimentellen Strukturparameter von Tetracyanoethen zufriedenstellend: Die Länge der zentralen (C=C)-Bindung in Tetracyanoethen beträgt in der Tat 136 pm (*Tab.*). Auch das Tetracyanoethen-Radikalanion wird als planar berechnet.

Die PM3-geometrieoptimierten Bildungsenthalpien ΔH_{PM3}^f [kJ mol^{-1}] für Tetracyanoethen M und sein Radikalanion $\text{M}^{\bullet\ominus}$ in Abhängigkeit vom Diederwinkel ω [°] ergeben für das letztere erwartungsgemäß [11] eine flachere Potentialkurve (*Fig. 6*). Wegen



Tab. Vergleich ausgewählter literaturbekannter Strukturdaten für Tetracyanoethen M , sein Radikal-anion $M^{\bullet\ominus}$ und sein Dianion $M^{\ominus\ominus}$ mit Werten aus geometrie-optimierten MNDO-Berechnungen (*: nicht angegeben)



	M		(Me [⊕]) [M ^{•⊖}]					(Me [⊕]) ₂ [M ^{⊖⊖}]		
	MNDO	Fe ^{III}	Na [⊕]	K [⊕]	Cs [⊕] (1)	Cs [⊕] (2)	MNDO	Co ^{III}	MNDO	
a [pm]	136	136	139	142	142	141	145	141	149	145
b [pm]	143	143	142	142	142	143	141	141	139	139
c [pm]	117	116	114	115	114	115	116	117	117	118
α [°]	116	116	118	118	118	119	120	116	117	118
β [°]	122	122	*	121	121	121	120	122	*	121
γ [°]	178	180	180	178	179	175	176	180	178	180
ω [°]	0	0	0	8	12	19	19	0	87	90
Ref.	[13]		[18]	[21]	[22]	[23]	[23]		[18]	

der leichter gegeneinander verdrehbaren Molekülhälften des Tetracyanoethen-Radikal-anions sind viele strukturell nachgewiesenen Verzerrungen seines planaren Molekülgerüsts (Tab.) vermutlich auf Gitterpackungs-Effekte zurückzuführen.

Tetracyanoethen ist farblos ($\nu_m = 39000 \text{ cm}^{-1}$) und sein Radikal-anion gelb gefärbt ($\nu_m = 24000 \text{ cm}^{-1}$). Elektroneneinlagerung erniedrigt die erste Anregungsenergie somit um 15000 cm^{-1} oder $1,9 \text{ eV}$ (!). Die im untersuchten Spektralbereich einzige, dem Tetracyanoethen-Radikal-anion zuzuordnende Elektronenanregung läßt sich durch ‚open-shell‘-Berechnungen unter Einschluß limitierter Konfiguration-Wechselwirkungen zufriedenstellend annähern: Die (PM 3/CI)-berechneten (C.I. = 9) (Dublett/Dublett)-Anregungsenergien $\nu^{\text{ber}} [\text{cm}^{-1}]$ und relativen Oszillatorstärken f^{rel} reproduzieren numerisch die in 1,2-Dimethoxyethan bei Raumtemperatur gemessenen Absorptionsmaxima $\nu^{\text{exp}} [\text{cm}^{-1}]$ des Tetracyanoethen-Radikal-anions (Schema 7; (*): von Banden des Neutralmoleküls überlagert oder (•): außerhalb des Meßbereiches):

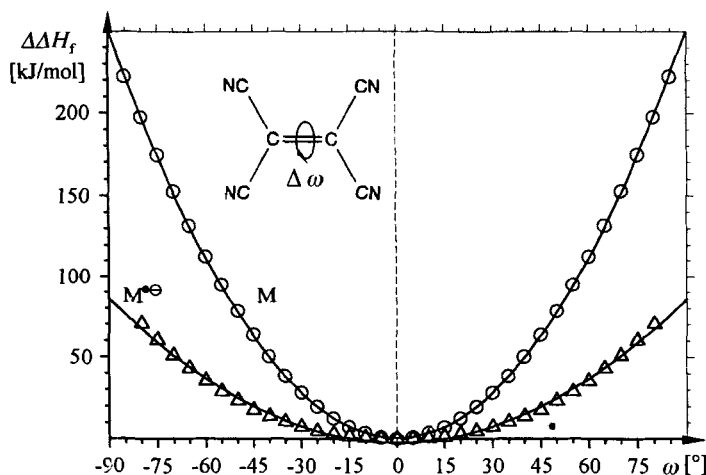
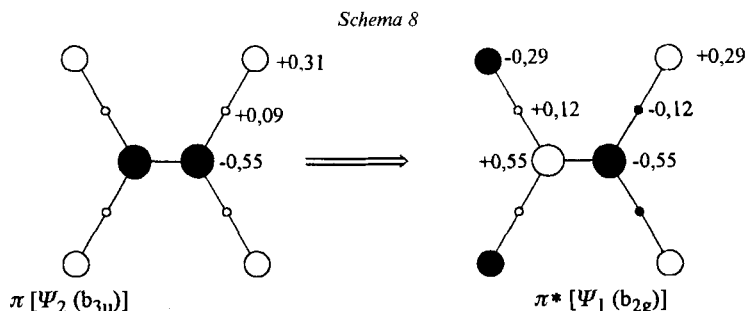


Fig. 6. $PM3$ -Bildungsenthalpie-Hyperfläche $\Delta\Delta H_f$ [kJ mol^{-1}] für die Verdrillung von Tetracyanoethen M [O] und eines Radikal-anions M^{\ominus} [Δ] in Abhängigkeit vom Diederwinkel ω [°].

Schema 7

ν ber	f rel	ν exp	$\lg \epsilon$
24.400	0,32	24.000	3,9
40.600	0,03	39.500	(*)
49.400	0,27	(•)	(•)

Die langwellige Absorption des gelben Tetracyanoethen-Radikal-anions im sichtbaren Bereich ($\nu_m = 24000 \text{ cm}^{-1}$) ist nach den (PM3/CI)-Berechnungen einem weitgehend ungemischten ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Elektronenübergang vom obersten, doppelt besetzten Niveau Ψ_2 in das einfach besetzte Niveau Ψ_1 zuzuordnen (Schema 8).



Im Tetracyanoethen-Radikal-anion sind etwa 80% der negativen Ladung an den N-Zentren lokalisiert (Schema 6; experimentelle Bestimmung: [26]), welche sich daher als Kontaktstellen für Gegenkationen anbieten. Durch den Abzug von Elektronendichte aus der zentralen Bindung verlängert sich diese um 5 pm auf 141 pm und die (C–CN)-Bindungslängen verkürzen sich jeweils um 2 pm auf ebenfalls 141 pm (Tab.). Die größte

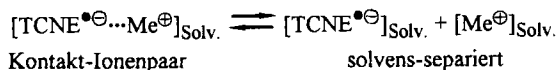
Strukturänderung wird für das Dianion erwartet, für das aufeinander senkrecht stehende und cyanin-artig verzerrte Molekülhälften und eine um 9 pm auf 145 pm verlängerte zentrale (C–C)-Bindung vorausgesagt und durch Kristallstruktur-Bestimmung (*Tab.*) bestätigt werden. Im Dianion sollten die negativen Ladungen zu 86% an den N-Zentren lokalisiert sein (*Schema 6*).

Die durchgeführten Berechnungen liefern vielfältige Zusatzinformationen: So erlauben die (MNDO/CI)-Ergebnisse, die für die gelbe Farbe des Tetracyanoethen-Radikalanions verantwortliche Absorptionsbande bei $24\,000\text{ cm}^{-1}$ zweifelsfrei zuzuordnen, die berechnete PM 3-Bildungsenthalpie-Hyperfläche (*Fig. 6*) die in Kristallstrukturbestimmungen (*Tab.*) aufgefundenen geringfügigen Verdrillungen um die zentrale (C=C)-Bindung zu verstehen oder die MNDO-berechneten Ladungsverteilungen (*Schema 6*) die bevorzugte Koordination an die Gegenkationen an den N-Zentren zu erklären (*Fig. 4*).

Zusammenfassung und Ausblick. – Kombinierte UV/VIS- und ESR-spektroskopische Messungen liefern zusätzlich zu cyclovoltammetrischen Messungen und Strukturbestimmungen isolierter Redox-Produkte wertvolle Informationen über Elektronentransfer-Reaktionen in aprotischen Lösungen. Vorteile elektronenspektroskopischer Untersuchungen sind insbesondere, daß sie durch beobachtete isosbestischer Punkte 'einheitliche' Reaktionsverläufe bestätigen und bei Reduktionen an Alkali- oder Erdalkalimetallspiegeln alle im Spektralbereich absorbierenden Teilchen nachzuweisen erlauben. Die Absorptionsbanden ESR-spektroskopisch charakterisierter Radikalanionen können eindeutig zugeordnet und gegebenenfalls auftretende Neben-, Parallel- oder Konsekutiv-Reaktionen mit diamagnetischen Produkten beobachtet werden.

Am Beispiel des räumlich unbehinderten π -Elektronenakzeptors Tetracyanoethen (TCNE) wird der Einfluß unterschiedlich großer Ionenradien von Alkali- oder Erdalkali-Gegenkationen auf das Gleichgewicht zwischen solvens-umhüllten vs. solvens-separierten Kontakt-Ionenpaaren in aprotischen Lösungen des Chelat-Liganden 1,2-Dimethoxyethan untersucht (*Schema 9*).

Schema 9

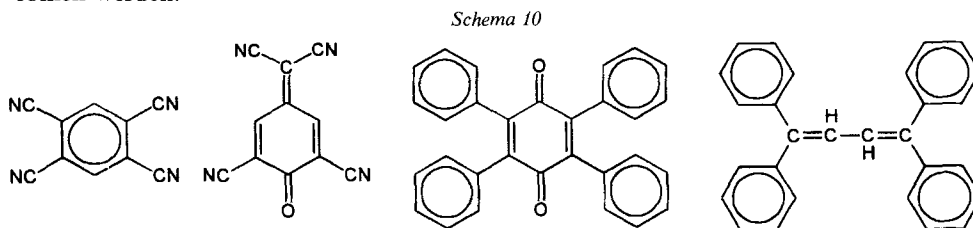


Die 'Alkalimetall-Titrations' von Tetracyanoethen an Li- und Cs-Metalloberflächen, welche Alkali-Kationen mit der größten und der kleinsten Hydratationsenthalpie erzeugen, verlaufen nach UV/VIS-Untersuchungen unterschiedlich: Der für die CS-Reduktion ermittelte isosbestische Punkt unterscheidet sich von dem für alle anderen Alkalimetalle ermittelten und läßt sich auf den großen Ionenradius des Cs^{\oplus} -Kations und dessen daher geringe Solvatationsenthalpie [11] zurückführen. Hiermit übereinstimmend kristallisiert Cs^{\oplus} -Tetracyanoethylenid lösungsmittelfrei [24] (*Fig. 5*), während die Na^{\oplus} - und K^{\oplus} -Radikalanion-Salze [21] [22] 1,2-Dimethoxyethan-solvatisierte Gegenkationen enthalten (*Fig. 5*, Na^{\oplus} und K^{\oplus}).

Semiempirische Berechnungen kennzeichnen das Radikalanion des untersuchten polycyanosubstituierten π -Akzeptors als Zwischenstufe zum cyanin-artig verzerrten Dianion, in welchem die beiden Molekülhälften um die zentrale C,C-Bindung gegeneinander verdrillt sind. Im tetracyano-substituierten Radikalanion sind 80% der negativen La-

derung an den N-Zentren lokalisiert, welche sich dadurch als Kontaktstellen für Gegenkationen anbieten. Das längstwellige Absorptionsmaximum des TCNE-Radikalanions kann durch semiempirische Berechnungen mit limitierter Konfigurations-Wechselwirkung zufriedenstellend reproduziert werden.

Repetierend unter aprotischen Bedingungen aufgezeichnete Elektronenspektren ergänzen somit die Informationen aus (ESR/ENDOR)-spektroskopischen und cyclovoltammetrischen Messungen über den – beim Auftreten isosbestischer Punkte einheitlichen – Verlauf von Eielektronentransfer-Reaktionen und Ionenpaar-Bildungsgleichgewichten. Weitere eigene Beispiele [2] sind in *Schema 10* dargestellt. Sie liefern in allen Fällen interessante Detailinformationen über Ein- und Mehrelektronentransfer-Reaktionen in aprotischen Lösungen [11] [27–29]. Weitere Anwendungen der hier detailliert demonstrierten (UV/VIS + ESR/ENDOR)-Meßtechnik können ohne Vorbehalt empfohlen werden.



Diese Untersuchung wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, dem Land Hessen und der *A. Messer-Stiftung* gefördert.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Tetracyanoethen (*Aldrich*) wird zweimal im Vakuum sublimiert und bei 275 K unter Ar aufbewahrt. 1,2-Dimethoxyethan wird zweimal je einen Tag über (Na/K)-Legierung Rückfluß gekocht und anschließend unter Ar in ein ausgeheiztes Vorratsgefäß mit Anschluß zur Evakuierung abdestilliert. Na und K werden von ihrer Oxidschicht befreit, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ba wird mit MeOH von seiner Oxidschicht befreit und bei 10^{-6} mbar mit einem Gebläsebrenner in ein Quarzrohr sublimiert.

Elektronenspektroskopische Untersuchungen unter aprotischen Bedingungen erfolgen in für kombinierte (UV/VIS)- und ESR-Messungen geeigneten Glasapparaturen (*Schema 1*), an welche durch ein Übergangsstück von *Suprasil*-Quarzglas auf *Duran*-Glas spezielle Küvetten (*Hellma QS-221.001*) angeschmolzen werden. Die Glasapparatur wird bei (V) an eine Hochvakuum-Linie angeschlossen, alle anderen Öffnungen mit Gummistopfen verschlossen, evakuiert und ausgeheizt. Nach Abkühlen werden die zu untersuchenden Substanzen in einem Ar-Strom in den Kolben (S) eingebracht und der zugehörige Stutzen abgeschmolzen. Das zur Reduktion verwendete Alkalimetall wird bei (M) in einem Ar-Strom eingebracht, mehrfach sublimiert und der betreffende Stutzen abgeschmolzen. Das Lsgm. wird aus einer Vorratsampulle in den Kolben (L) einkondensiert und mehrfach entgast. Nach erneutem Evakuieren wird bei (V) abgeschmolzen. Die Titration mit Alkali- oder Erdalkalimetall erfolgt durch mehrere, jeweils kurzzeitige (< 1 s) Kontakte der Lsg. mit dem Metallspiegel. Die Apparatur läßt sich für die jeweilige Messung je nach Erfordernis erweitern oder modifizieren: So wird der Ba-Metallspiegel in einem Quarzrohr mit Übergangsstück zu *Duran*-Glas durch eine Gebläseflamme bei 10^{-6} mbar erzeugt; Cs wird durch vorsichtiges thermisches Zersetzen geringer Mengen von Cäsium-azid bei 10^{-4} mbar erhalten und im N_2 -Strom passiviertes Li wird mit Ultraschall schrittweise aktiviert.

UV/VIS-Spektren werden auf einem Spektralphotometer *Beckman DU-64* aufgezeichnet, das durch einen Rechner *80386* mit mathematischem Coprozessor gesteuert wird. Die Spektrenauswertung erfolgt mit dem Programm *DataLeader* der Firma *Beckman*.

ESR-Spektren werden mit einem *Varian-E-9*-Spektrometer (Meßfrequenz $\sim 9,1$ GHz, Magnetfeldstärke ~ 330 mT, Feldmodulation ~ 100 kHz) aufgenommen. Die Meßtemp. regelt eine Temperiereinheit *Bruker ER 4111 VT*. Eichung zur *g*-Faktor-Bestimmung erfolgt durch Vergleichsmessung mit einer THF-Lsg. des Perylen-Radikalanions ($g = 2,002656$) in einer Doppelcavity.

MNDO- und PM3-Berechnungen werden mit einem von Herrn Dr. Z. Havlas (Tschechische Akademie der Wissenschaften, Prag) modifizierten Programmpaket *VAMP 4,50* (Dr. T. Clark, Universität Erlangen) auf einer Workstation *IBM RICS 6000/320* durchgeführt. Die Bildungsenthalpie-Hyperfläche ist unter Änderung des Torsionswinkels in 5°-Schritten berechnet worden. Die (*Dublett|Dublett*)-Anregungsenergie wird mit Konfiguration-Wechselwirkungen unter Berücksichtigung der obersten fünf besetzten und untersten vier unbesetzten Niveaus (C.I. = 9) angenähert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Bock, C. Arad, C. Näther, I. Göbel, A. John, R. Baur, *Z. Naturforsch.*, **B 1996**, 51, 1381.
- [2] A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. L. Cox, 'Prinzipien der Biochemie', 2. Aufl., Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, 1994 und dort zit. Lit.
- [3] G. L. Closs, M. Chatteraj, S. L. Laursen, B. Paulson, D. Chung, D. H. Levy, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 8778 und dort zit. Lit.
- [4] J. K. Kochi, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 39 und dort zit. Lit.
- [5] H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, C. Näther, N. Nagel, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 720; *ibid. Int. Ed.* **1996**, 35, 631.
- [6] Vgl. A. Neudeck, L. Dunsch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 407 und dort zit. Lit.
- [7] Dissertation M. Kleine, Universität Frankfurt/Main, 1996.
- [8] Vgl. z.B. H. L. Schläfer, O. Kling, *Z. Elektrochem.* **1960**, 65, 142 oder *Angew. Chem.* **1956**, 68, 667.
- [9] H. Mauser, 'Formal Kinetik – Experimentelle Methoden der Physik und der Chemie', Band 1, Bertelsmann Universitätsverlag, 1974, S. 297ff.
- [10] M. Klessinger, J. Michl: *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers Inc., New York, 1995.
- [11] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 564; *ibid. Int. Ed.* **1992**, 31, 550.
- [12] H. Bock, *Acta Nova Leopoldina* **1993**, 38, 221–233; oder *Mol. Cryst. Liq.* **1994**, 240, 155–168 oder *Akad. Wiss. Lit. Mainz, Abh. Math.-Naturw. Klasse, Jhr.* 1994, Nr. 1, F. Steiner Verlag Wiebaden GmbH, Stuttgart, S. 1–59.
- [13] a) R. G. Little, D. Pautler, P. Coppens, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1971**, 27, 1493 oder D. A. Bekoe, K. N. Trueblood, *Z. Kristallogr.* **1960**, 113, 1; U. Druck, H. Gluth, *ibid.* **1982**, 161, 103 oder U. Druck, H. Gluth, E. Hellner, H. Dannohl, A. Schweig, G. Heger, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1984**, 40, C164 oder S. L. Chaplot, A. Mierzejewski, G. S. Pawley, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1984**, 40, 663. b) P. Becker, P. Coppens, F. K. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7604 oder S. L. Chaplot, R. Chakravarty, W. I. F. David, J. Tomkinson, *J. Phys. Condens. Matter* **3** **1991**, 9271. c) H. Hope, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 1057.
- [14] H. Stafast, H. Bock, *Tetrahedron.* **1976**, 32, 855.
- [15] A. L. Farragher, F. M. Page, *Trans. Faraday Soc.* **1967**, 63, 2369.
- [16] H. Bock, D. Jaculi, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 298; *ibid. Int. Ed.* **1984**, 23, 305.
- [17] Vgl. R. Forster, 'Organic Charge-Transfer Complexes', Academic Press, London, 1969 oder G. Brigleb, 'Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe', Springer, Berlin, 1961.
- [18] J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zang, W. M. Reif, J. A. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 769; D. A. Dixon, J. S. Miller, *ibid.* **1987**, 109, 3656.
- [19] Vgl. hierzu a) R. E. Merrifield, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2778; b) R. Vars, L. A. Tripp, L. W. Pickett, *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 1754; c) D. F. Iten, M. Clavin, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3760; d) F. E. Steward, M. Eisner, W. R. Carper, *ibid.* **1966**, 44, 2866.
- [20] M. T. Watts, M. L. Lu, R. C. Chen, M. P. Eastman, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 2959.
- [21] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 614, 109.
- [22] H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, H. Goessmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 595, 275.
- [23] M. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 1947.
- [24] H. Bock, K. Ruppert, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5094.
- [25] Vgl. hierzu H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goessmann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1125; *ibid. Int. Ed.* **1988**, 27, 1067.
- [26] A. Zheludev, A. Grand, E. Ressouche, J. Schweizer, B. G. Morin, A. J. Epstein, D. A. Dixon, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7243.
- [27] H. Bock, M. Kleine, *Z. Phys. Chem.* **1996**, 257.
- [28] H. Bock, M. Kleine, *Z. Naturforsch.*, **B 1996**, 51, 1215.
- [29] H. Bock, M. Kleine, *Z. Naturforsch.*, **B 1996**, 51, 1222.