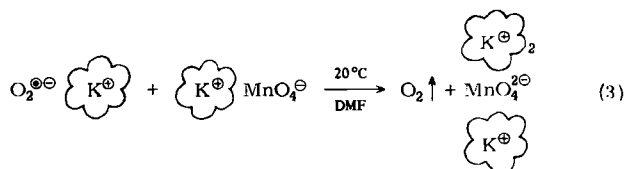


Cryptand-Zusatz – also unter den hier gewählten Bedingungen – für die Redoxreaktionen (2) bis auf einen näherungsweise zu vernachlässigenden Betrag herabgesetzt.

- Für das „nackte“ Anion MnO_4^{2-} mit K^+ ([18]Krone-6) als Gegenion liefert das Cyclovoltammogramm in DMF ein quasi-reversibles ($\Delta E = 80$ mV) Halbstufenpotential bei -0.73 V gegen SCE; dieses ist gegenüber dem in wäßriger Lösung gegen die Kalomel-Elektrode (SCE) gemessenen bei $+0.32$ V^[1] um mehr als 1 V negativ verschoben! Im Vergleich mit der MnO_4^{2-} -Reduktion in wäßriger Lösung, bei der sich das vermutlich zunächst (kinetisch kontrolliert) gebildete Monoanion HMnO_4^- durch rasche Folgereaktion der Beobachtung entzieht, ist daher die (thermodynamisch bestimmte) Elektronenaufnahme zum unprotonierten Dianion MnO_4^{2-} in schwach solvatisierenden organischen Lösungsmitteln beträchtlich erschwert.
- Unter ähnlichen aprotischen Meßbedingungen (Tabelle 1) wurden Halbstufenpotentiale anderer Redox-Gleichgewichte, z. B. für das Hyperoxid-Ion, für Radikalanionen cyan-substituierter π -Systeme oder für Radikalkationen dimethylamino-substituierter π -Systeme, teils erneut bestimmt^[3] und zu einer elektrochemischen Spannungsreihe in Dimethylformamid zusammengestellt (Abb. 2).

Aus Abbildung 2 geht hervor, daß MnO_4^{2-} zwar das Dianion von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol, nicht aber das daraus entstehende Semichinon-Radikalanion oxidieren kann. Weiterhin zeigt sich, daß auch die elektronenreichen π -Systeme Tetrakis(dimethylamino)ethen ($IE_1^* = 5.95$ eV^[5a]) oder Tetramethyl-*p*-phenyldiamin ($IE_1^* = 6.75$ eV^[5b]), die in Substanz isolierbare, stabile Radikalkationen wie Wursters Blau bilden, in aprotischen Lösungen kein Elektron auf MnO_4^{2-} übertragen können; erst Spuren von z. B. Wasser setzen die MnO_4^{2-} -Reduktion in Gang, bei der Braunstein [vgl. (1)] ausfällt^[3]. Hingegen werden dicyan-substituierte Benzol-Radikalanionen – erkenntlich am Verschwinden ihrer ESR-Signale – sofort zur Neutralverbindung entladen. Bei der Redox-Reaktion mit Hyperoxid-Radikalanion



hinterbleiben tiefgrüne Lösungen des Dianions MnO_4^{2-} in DMF^[3].

Aus der elektrochemischen Spannungsreihe (Abb. 2) lassen sich zahlreiche mögliche Elektronenübergänge zwischen thermodynamisch kontrollierten Redox-Systemen ablesen, so die in Dimethylformamid ESR-spektroskopisch verfolgbare Titration von Wursters Blau $[\text{R}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NR}_2^{\bullet -}]^-$ mit dem elektronenreichen $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NR}_2)_2$ zur Neutralverbindung $\text{R}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NR}_2$ und dem Radikalkation $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NR}_2)^{\bullet +}$ ^[3].

Eingegangen am 22. Dezember 1983,
in veränderter Fassung am 3. Februar 1984 [Z 669]

- a) Vgl. z. B. Holleman-Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 90. Aufl., de Gruyter, Berlin 1976, S. 204f., 908f.; b) vgl. z. B. F. Vögtle, E. Weber, U. Elben, *Kontakte (Merck)* 1980 (2), 36 und zit. Lit.; c) G. W. Gokel, H. D. Durst, *Synthesis* 1976, 168.
- Vgl. M. D. Stallings, M. M. Morrison, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2655, 4257 sowie zit. Lit.
- D. Jaculi, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1983, und zit. Lit.; vgl. zur Reaktion des Hyperoxid-Radikalanions: E. J. Nanni, M. D. Stallings, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4481; oder zur Reaktion von cyan-substituierten Benzolen: P. H. Rieger, I. Bernal, W. H. Reinmuth, G. K. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 683.
- Vgl. H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 54; zit. Lit.
- a) B. Cetinkaya, G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert, J. B. Pedley, *Chem. Commun.* 1971, 1370; b) vgl. W. Kaim, H. Bock, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3843 und zit. Lit.

Elektrochemilumineszenz von Tetrakis(diphosphonato)diplatinat(II)**

Von Arnd Vogler* und Horst Kunkely

In den letzten Jahren wurden intermolekulare Photoredoxreaktionen von elektronisch angeregten Übergangsmetallkomplexen mit Reduktions- oder Oxidationsmitteln in

[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. H. Kunkely
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. H. B. Gray für Diskussionsbeiträge und die Mitteilung unveröffentlichter Befunde [6].

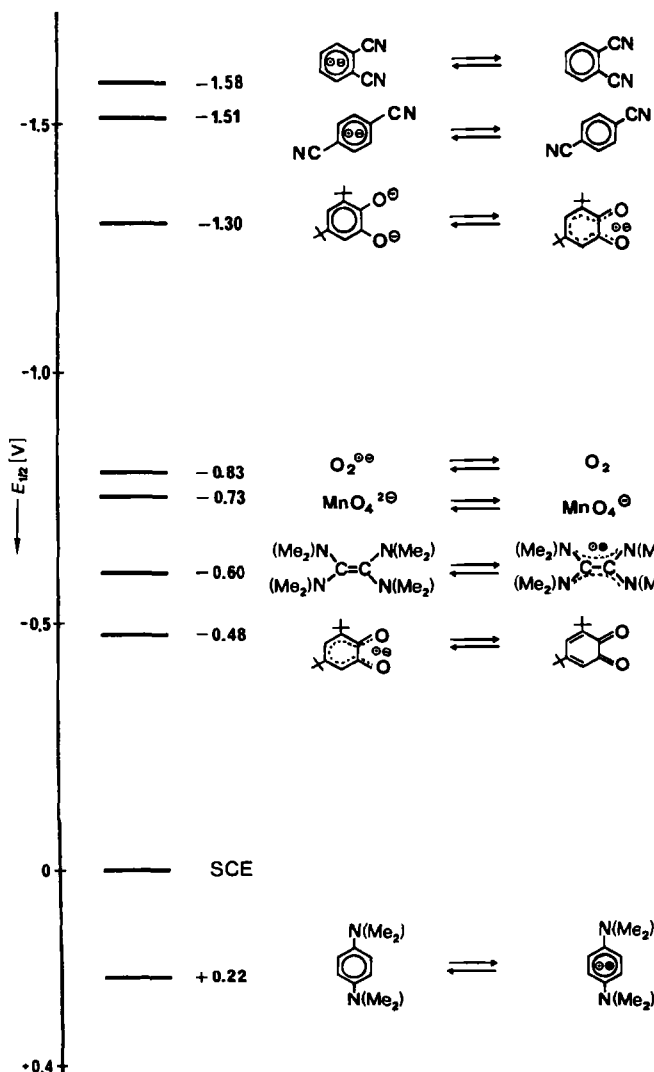


Abb. 2. Elektrochemische Spannungsreihe einiger Redox-Systeme in DMF/ $\text{R}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ (0.1 M) bei 298 K gegen SCE.

tensiv untersucht^[1]. Die Umkehrung solcher Prozesse führt unter geeigneten Umständen zur Chemilumineszenz (CL). Ein Spezialfall ist die Elektrochemilumineszenz (ECL). Es sind erst wenige Untersuchungen der CL^[2] oder ECL^[3] von Metallkomplexen bekannt, obwohl solche Studien wichtige Informationen über den Mechanismus von Redoxreaktionen liefern; sie beschränken sich bisher auf Komplexe, die 2,2'-Bipyridyl oder verwandte Liganden enthalten. Die lumineszierenden Zustände sind fast ausschließlich vom Charge-Transfer(Metall→Ligand)-Typ. Wir berichten nun über ECL von $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5)_4]^{4\ominus}$ ($\text{A}^{4\ominus}$). Sowohl die damit verbundenen Redoxprozesse als auch die ECL selbst führen zu Veränderungen der Metall-Metall-Bindung im zweikernigen Platinkomplex.

In $\text{A}^{4\ominus}$ sind die beiden Pt^{II} -Zentren durch die Dianionen der Diphosphonsäure verbrückt. Die Metall-Metall-Wechselwirkung ergibt folgende MOs mit zunehmender Energie: $1a_{1g}(5d_z) < 1a_{2u}(5d_{z^2}) < 2a_{1g}(6p_z) < 2a_{2u}(6p_z)$ ^[4]. Die a_{1g} -Orbitale sind bindend und die a_{2u} -Orbitale antibindend. Im Grundzustand von $\text{A}^{4\ominus}(1a_{1g}^2 1a_{2u}^2)$ beträgt daher die formale Pt–Pt-Bindungsordnung 0. Bei Raumtemperatur und in Lösung zeigt $\text{A}^{4\ominus}$ eine intensive Photolumineszenz vom niedrigsten angeregten Zustand ($1a_{1g}^2 1a_{2u}^1 2a_{1g}^1$) mit der Bindungsordnung 1^[4]. Dabei wird sowohl eine schwache Fluoreszenz ($\lambda_{\text{max}} = 407 \text{ nm}$) vom Singulett $^1\text{A}_{2u}$ als auch eine intensive Phosphoreszenz ($\lambda_{\text{max}} = 517 \text{ nm}$) vom zugehörigen Triplett $^3\text{A}_{2u}$ beobachtet^[4].

Für die ECL-Untersuchungen wurde eine 1 cm-Spektrophotometerküvette mit zwei Platinblechelektroden verwendet. Lösungen von $\text{A}^{4\ominus}$ als Tetrabutylammoniumsalz wurden in sauerstoff- und wasserfreiem Acetonitril mit $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ als Trägerelektrolyt einer Wechselstromelektrolyse mit variabler Frequenz (Sinusgenerator, Kröncke Mod. 1246) ausgesetzt. Bei einer effektiven Spannung von 4 V, einer Frequenz von 280 Hz und einem Strom von 13 mA wurde eine auch mit dem Auge deutlich wahrnehmbare grüne Lumineszenz an einer Elektrode beobachtet. Die Elektrochemilumineszenz (Abb. 1) war im langwelligen Bereich mit der Photophosphoreszenz identisch, die kürzerwellige Fluoreszenz trat nicht auf.

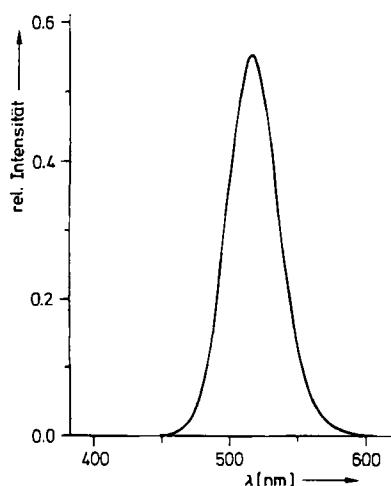
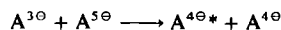


Abb. 1. Elektrochemilumineszenz-Spektrum einer Lösung von $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $(n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5)_4]$ und 0.1 M $(n\text{Bu}_4\text{N})\text{BF}_4$ in CH_3CN ; Wechselstrom von 4 V und 280 Hz.

Aus diesen Beobachtungen schließen wir, daß $\text{A}^{4\ominus}$ während der anodischen Phase zu $\text{A}^{3\ominus}$ oxidiert und während

der kathodischen Phase zu $\text{A}^{5\ominus}$ reduziert wird. Die Rekombination



liefert genug Energie, um eines der beiden Produktmoleküle im niedrigsten angeregten Zustand, dem Triplett $^3\text{A}_{2u}^*$, zu erzeugen. Sowohl bei der Oxidation von $\text{A}^{4\ominus}$ zu $\text{A}^{3\ominus}$ (Grundzustand: $1a_{1g}^2 1a_{2u}^1$) als auch bei der Reduktion zu $\text{A}^{5\ominus}$ (Grundzustand: $1a_{1g}^2 1a_{2u}^2 2a_{1g}^1$) wird die Pt–Pt-Bindung verstärkt (Bindungsordnung 1/2). Die Rekombination geht hingegen sowohl mit einer Bindungsschwächung ($\text{A}^{4\ominus}$ im Grundzustand) als auch mit einer Bindungsverstärkung ($\text{A}^{4\ominus}$ im angeregten Zustand) einher.

Da das ECL-Spektrum nur die Phosphoreszenz, nicht aber die Fluoreszenz aufweist, reicht die Potentialdifferenz zwischen $\text{A}^{3\ominus}$ und $\text{A}^{5\ominus}$ nur aus, um das niedrigste Triplett $^3\text{A}_{2u}$ ($\approx 2.6 \text{ V}$) zu besetzen. Die Energie des darüberliegenden Singulett $^1\text{A}_{2u}$ ($\approx 3.3 \text{ V}$) wird offenbar nicht mehr aufgebracht.

Die für die Beobachtung der ECL notwendige hohe Frequenz weist darauf hin, daß der oxidierte ($\text{A}^{3\ominus}$) oder reduzierte Komplex ($\text{A}^{5\ominus}$) oder beide eine sehr kurze Lebensdauer haben. Dies wurde kürzlich bestätigt: $\text{A}^{3\ominus}$ existiert nur im festen Zustand in Form von Pt_2 -Ketten, die durch Halogenid X^\ominus verbrückt sind^[5]; in Lösung disproportioniert $\text{A}^{3\ominus}$ unmittelbar in $\text{A}^{4\ominus}$ und $\text{AX}_2^{4\ominus}$. $\text{A}^{5\ominus}$ wurde durch Pulsradiolyse erzeugt, verschwindet aber sehr schnell ($k = 2.9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$)^[6]. Es wird daher verständlich, daß es nicht möglich war, durch Cyclovoltammetrie die Redoxpotentiale für die reversiblen Einelektronenprozesse zu bestimmen. Aus Versuchen, die Photolumineszenz von $\text{A}^{4\ominus}$ durch Elektronen-Donoren und -Acceptoren zu löschen, ergeben sich allerdings Abschätzungen für die Redoxpotentiale. Donoren wie *N,N*-Dimethylanilin ($E_{1/2} = 0.78 \text{ V}$ vs. SCE) und *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin ($E_{1/2} = 0.65 \text{ V}$) konnten die Photoemission von $\text{A}^{4\ominus}$ nicht löschen. Selbst das starke Reduktionsmittel *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin ($E_{1/2} = +0.24 \text{ V}$ vs. SCE) bewirkt keine Reduktion von $\text{A}^{4\ominus}$ im $^3\text{A}_{2u}$ -Zustand. Daraus folgt, daß die Reduktion von $\text{A}^{4\ominus}$ im Grundzustand mindestens $E_{1/2} = -2.3 \text{ V}$ vs. SCE erfordert. Dagegen wird die Phosphoreszenz von $\text{A}^{4\ominus}$ durch relativ schwache Acceptoren gelöscht^[7]. Abschätzungen ergeben, daß die Oxidation von $\text{A}^{4\ominus}$ bei Potentialen von weniger als $E^0 = +1.6 \text{ V}$ vs. NHE stattfindet. Die für die Beobachtung der ECL notwendige Wechsellspannung von 4 V (2 V kathodisch und 2 V anodisch) wird zur Reduktion von $\text{A}^{4\ominus}$ gebraucht, während für die Oxidation geringere Spannungen ausreichen sollten.

Eingegangen am 13. Juli 1983,
in veränderter Fassung am 27. Februar 1984 [Z 466]

- [1] V. Balzani, F. Bolletta, M. T. Gandolfi, M. Maestri, *Top. Curr. Chem.* 75 (1978) 1; T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 94; D. G. Whitten, *ibid.* 13 (1980) 83; N. Sutin, *ibid.* 15 (1982) 275.
- [2] A. Vogler, L. El-Sayed, R. G. Jones, J. Namnath, A. W. Adamson, *Inorg. Chim. Acta* 53 (1981) L35; A. Vogler, H. Kunkely, *Angew. Chem.* 93 (1981) 470; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 469; V. Balzani, F. Bolletta, *J. Photochem.* 17 (1981) 479; zit. Lit.
- [3] I. Rubinstein, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 512, zit. Lit.; F. Bolletta, M. Ciano, V. Balzani, N. Serpone, *Inorg. Chim. Acta* 62 (1982) 207.
- [4] W. A. Fordyce, J. G. Brummer, G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7061; S. F. Rice, H. B. Gray, *ibid.* 105 (1983) 4571.
- [5] C.-M. Che, F. H. Herbstein, W. P. Schaefer, R. E. Marsh, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4604.
- [6] C.-M. Che, S. J. Atherton, L. G. Butler, H. B. Gray, persönliche Mitteilung.
- [7] C.-M. Che, L. G. Butler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7796.