

nach Dunkelgrün auftrat. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum auf etwa 2 mL konzentriert und dunkelgrünes 3 (77 mg, 0.105 mol, 59%) bei -30°C auskristallisiert. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 1.30$ (t, $J = 7.12 \text{ Hz}$, 3 H), 1.47 (s, 15 H), 1.50 (s, 9 H), 4.49 (q, $J = 7.12 \text{ Hz}$, 2 H), 5.61 (s, 10 H), 7.29 (s, 1 H); $^{13}\text{C}(\text{H})\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 9.9, 15.1, 35.3, 59.0, 69.9, 91.0, 107.5, 121.0, 166.2$; IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3103, 2996, 1674, 1425, 1479, 1338, 1116, 1022, 788, 694, 553 \text{ cm}^{-1}$; Anal. ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{O}_2\text{IrZr}$: C 45.81, H 5.49, N 5.72; gef.: C 45.67, H 5.43, N 5.68.

4: Komplex 2 (159 mg, 0.215 mol) wurde in 15 mL Toluol gelöst und in ein luftdichtes Reaktionsgefäß überführt. Die Lösung wurde eine Woche auf 75°C erhitzt und danach die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde aus Hexan umkristallisiert, wobei dunkelgrünes 4 (66 mg, 0.093 mmol, 43%) anfiel. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 1.53$ (s, 15 H), 1.70 (s, 9 H), 5.62 (s, 10 H), 6.75 (m, 1 H), 6.81 (m, 2 H), 7.18 (m, 2 H); $^{13}\text{C}(\text{H})\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 11.0, 36.1, 68.9, 88.6, 109.5, 120.0, 125.3, 128.3, 167.9$; IR ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\tilde{\nu} = 3103, 3062, 2967, 2912, 1584, 1482, 1379, 1352, 1284, 800, 691 \text{ cm}^{-1}$; HRMS (EI): m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{IrN}_2\text{Zr}$ 710.1790 (M^+); gef. 710.1782 (M^+).

Eingegangen am 30. August 1995 [Z 8355]

Stichworte: Diazoverbindungen · Iridiumverbindungen · Komplexe mit Imidoliganden · Zirconiumverbindungen

- [1] D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* Vol. 42 (Hrsg.: K. D. Karlin), Wiley, New York, 1994, S. 239.
- [2] W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* 1980, 31, 123.
- [3] S. Cenini, G. L. Monica, *Inorg. Chim. Acta* 1976, 18, 279.
- [4] R. S. P. Coutts, J. R. Surtees, *Aust. J. Chem.* 1966, 19, 387.
- [5] W. A. Herrmann, B. Menjon, E. Herdtweck, *Organometallics* 1991, 10, 2134.
- [6] G. Proulx, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6382.
- [7] M. G. Fickes, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6384.
- [8] A. M. Baranger, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 7890.
- [9] A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 3822.
- [10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Ein Gutachter äußerte Bedenken hinsichtlich einiger Schwierigkeiten, mit denen wir beim Lösen der Struktur des Komplexes 2 konfrontiert wurden. Deshalb haben wir nach Erhalt des begutachteten Manuskriptes erneut eine Strukturanalyse durchgeführt. Ein Cyclopentadienyl-Ligand ist fehlgeordnet. Als eine Alternative zu der Lösungsmethode in der ersten Version unseres Manuskriptes (B_{10} konstant, verfeinerte Besetzungszahlen), haben wir die neue Struktur mit neun Kohlenstoffatomen gelöst, die insgesamt eine Besetzungszahl von 5.0 für die Kohlenstoffatome ergaben. Bei der neuen Analyse wurden die Metallatome und alle vier Stickstoffatome anisotrop verfeinert. Wir konnten jedoch die Kohlenstoffatome des Komplexes nicht mit anisotropen thermischen Parametern verfeinern, da diese stets zu Lösungen führten, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome nichtpositive, eindeutige thermische Tensoren aufwiesen. Eine nähere Betrachtung der Daten ergab, daß es im Datensatz viele Reflexe sowohl geringer als auch starker Intensität gab, bei denen F_o bedeutend größer war als F_{ob} , was für ein kleineres Problem unbekannter Natur im Datensatz sprach. Die 29 Reflexe mit der schlechtesten Übereinstimmung zwischen F_o und F_{ob} blieben bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unberücksichtigt. Mit diesen Korrekturen wurde die Struktur verfeinert auf $R = 0.037$, $wR = 0.039$ und $GOF = 1.29$. Wir haben mit Prof. K. N. Raymond die Verlässlichkeit der Struktur diskutiert. Sowohl er als auch Dr. Hollander sind der Meinung, daß die metrischen Endparameter mit einigen kleineren Fehlern behaftet sein können, daß jedoch eine falsche Verknüpfung der Atome sehr unwahrscheinlich ist.
- [12] In Lit. [13–20] sind repräsentative Beispiele für strukturell charakterisierte Komplexe mit Organodiazoliganden und Metall-Metall-Brücken aufgeführt.
- [13] R. K. Minhas, J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6710.
- [14] G. M. Arvanitis, J. Smegal, I. Meier, A. C. C. Wong, J. Schwartz, D. Van Engen, *Organometallics* 1989, 8, 2717.
- [15] M. D. Curtis, L. Messerle, J. J. D'Errico, W. M. Butler, M. S. Hay, *Organometallics* 1986, 5, 2283.
- [16] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, A. L. Ratermann, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 2303.
- [17] W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 1983, 250, 319.
- [18] W. A. Nugent, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 2030.
- [19] D. A. Dobbs, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 3836.
- [20] M. K. Kolel-Veetil, M. Rahim, A. J. Edwards, A. L. Rheingold, K. J. Ahmed, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 3877.
- [21] Die Produkte wurden $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert.
- [22] P. A. S. Smith, J. H. Boyer, *Org. Synth.* 1951, 31, 14.

π -Dimere von Oligopyrrol-Radikalkationen mit Phenyl-Endgruppen **

J. A. E. H. van Haare, L. Groenendaal, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen* und E. W. Meijer

Die elektrische Leitfähigkeit dotierter Polymere mit konjugiertem π -Elektronensystem wird durch deren Redoxzustände bestimmt. Ein Teil der Leitfähigkeit konnte als Wanderung von Polaronen (Radikalkationen) und Bipolaronen (Dikationen) entlang der konjugierten Kette erklärt werden^[1]. Zum generellen Verständnis der elektronischen Strukturen und Redoxzustände (halb)leitender Polymere haben Untersuchungen an definierten Oligomeren mit konjugiertem π -Elektronensystem beigetragen. Mit diesen Verbindungen ist es möglich, funktionelle Eigenschaften in Abhängigkeit von der effektiven Länge des konjugierten π -Elektronensystems zu erforschen^[2–7]. In den letzten Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen zu den Redoxzuständen von Oligothiophenen angestellt^[2–5], die zeigten, daß neben den erwähnten Radikalkationen und Dikationen auch spinlose π -Dimere von Radikalkationen auftreten können^[3–5]. Solche intermolekularen π -Dimere von Radikalkationen wurden als Alternative zu den diamagnetischen Bipolaronen vorgeschlagen, um die schwachen ESR-Signale hochoxidiertes Polythiophene zu erklären^[3–5]. Obwohl viele organische Radikalkationen in Lösung π -Komplexe bilden, ist über die Dimerisierung anderer Oligomere mit konjugiertem π -Elektronensystem als der Oligothiophene nie berichtet worden. Die Verfügbarkeit definierter Oligopyrrole^[8] ermöglicht nun eine derartige Untersuchung an einem der interessantesten leitenden Polymere, dem Polypyrrrol.

α -Oligopyrrole mit Phenyl-Endgruppen (PhPy_nPh , $n = 2, 3, 4$) zeigen zwei chemisch reversible Einelektronen-Oxidationswellen (Tabelle 1)^[9]. Die chemische Stabilität der ersten beiden Oxidationsstufen

Tabelle 1. Elektrochemische Daten [a] und Energien der optischen Übergänge [b] der Redoxzustände von PhPy_nPh -Oligopyrrolen.

	$n = 2$ E [eV]	$n = 3$ E [eV]	$n = 4$ E [eV]
E^0	0.37	0.13	0.01
E^0_2	1.05	0.60	0.37
N	3.05	2.89	2.78
M1 [c]	1.60, 1.79	1.32	1.13
M2	2.55	2.26	2.10
D1	1.91	1.65	1.39
D2	2.86	2.63	2.42
DC [c]	2.21, 2.34	1.88, 2.05, (2.23)	1.58, 1.70, (1.88)

[a] Die Potentiale wurden in 0.1 M Lösung von NBu_4PF_6 in CH_2Cl_2 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mVs^{-1} und einer Oligomerkonzentration von $c = 0.1$ bis 1.0 mM gegen SCE gemessen und intern gegen Fc/Fc^+ kalibriert. [b] Die Übergänge der Redoxzustände sind folgendermaßen bezeichnet: N für das neutrale Oligomer, M1 und M2 für das Radikalkation des Monomers, D1 und D2 für das Dimer des Radikalkations sowie DC für das Dikation. [c] Zweit- und Dritteinträge gehören zu verschiedenen Schwingungszuständen derselben elektronischen Übergangs.

[*] Dr. R. A. J. Janssen, L. Groenendaal, Dr. E. E. Havinga^[1,2],

J. A. E. H. van Haare, Prof. E. W. Meijer

Laboratory of Organic Chemistry, Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven (Niederlande)

Telefax: Int. +40/2 45 10 36

E-mail: tgtrj@chem.tue.nl

[+] Außerdem bei Philips Research Laboratories, Eindhoven

[**] Wir danken Prof. Dr. P. Bäuerle und Dr. S. Scheib, Universität Würzburg, für die spektroelektrochemische Zelle, die für diese Untersuchung eingesetzt wurde. Philips Research danken wir für eine unbegrenzte Projektförderung.

dationszustände von PhPy_nPh resultiert aus den Phenyl-Endgruppen, die eine Polymerisation über die α -Positionen unterbinden. Durch In-situ-UV/Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie war es möglich, die sukzessive elektrochemische Oxidation der Oligomere zu Radikalkationen ($\text{PhPy}_n\text{Ph}^{+}$) und Dikationen ($\text{PhPy}_n\text{Ph}^{2+}$) unter Potentialkontrolle zu verfolgen (Abb. 1).

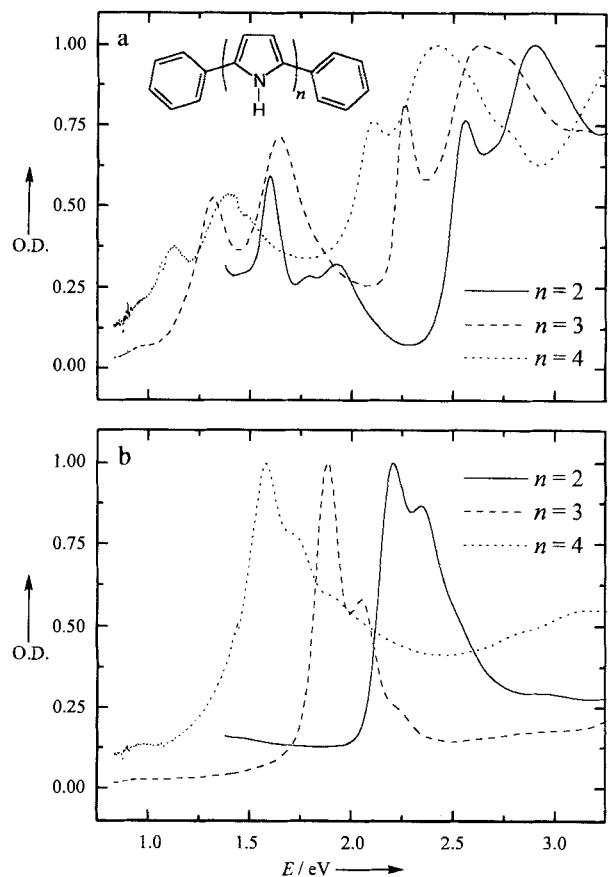


Abb. 1. Normierte Elektronenspektren von PhPy_nPh nach elektrochemischer Oxidation zu den entsprechenden Radikalkationen (a) und Dikationen (b). Die Spektren sind bei einer Oligomerkonzentration von $c = 0.1$ bis 1.0 mM in einer 0.1 M Lösung von NBu_4PF_6 in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur und einem Absorptionspfad von 0.1 mm aufgenommen.

Man beobachtet dabei mehrere optische Übergänge (Tabelle 1). Zahl und relative Reihenfolge der Absorptionsbanden ähneln völlig den spektralen Eigenschaften oxidierten Oligothiophene^[2–5]. Bei den Oligopyrrol-Radikalkationen treten zwei Bänder (M1 und M2) bei niedriger bzw. hoher Energie auf. Jede der Bänder M1 und M2 ist von einem zweiten Übergang begleitet (D1 und D2), der um ca. 0.3 eV zu höherer Energie verschoben ist. Letztere Übergänge lassen sich den π -Dimeren von Oligopyrrol-Radikalkationen zuordnen. Bei den Oligopyrrol-Dikationen tritt dagegen nur ein einziger elektronischer Übergang (DC) mit einem oder zwei Schwingungszuständen bei höherer Energie auf. Alle optischen Übergänge (N, M1, M2, D1, D2 und DC) verschieben sich bei den längeren Oligomeren zu niedrigerer Energie. Dabei folgen sie einer annähernd linearen Abhängigkeit von der inversen Länge des Oligomers ($1/m$), wenn man $1/m$ mit $m = n + 2$ als Zahl der aromatischen Ringe definiert^[9].

Auf der Grundlage der Molekülsymmetrie von PhPy_nPh kann man den verschiedenen Banden spezifische Übergänge zuordnen. Nimmt man eine all-trans Konformation der Bindungen

zwischen den Pyrrolringen an, so ist die Molekülsymmetrie entweder C_{2h} ($n = 2, 4$) oder C_{2v} ($n = 3$). In Abb. 2a ist die Symmetrie der π -Grenzorbitale gezeigt; die Dipol-erlaubten Übergänge zwischen diesen Orbitalen sind gekennzeichnet. Man erwartet intensive Anregungen, da sie alle entlang der Oligomerachse polarisiert sind^[10]. Die π -Wechselwirkung zweier Radikalkationen, die zusammen ein π -Dimer bilden, wird eine Aufspaltung der Grenzorbitale in bindende (+) und antibindende Zustände (–) bewirken (Abb. 2b). In diesem Dimer sind der

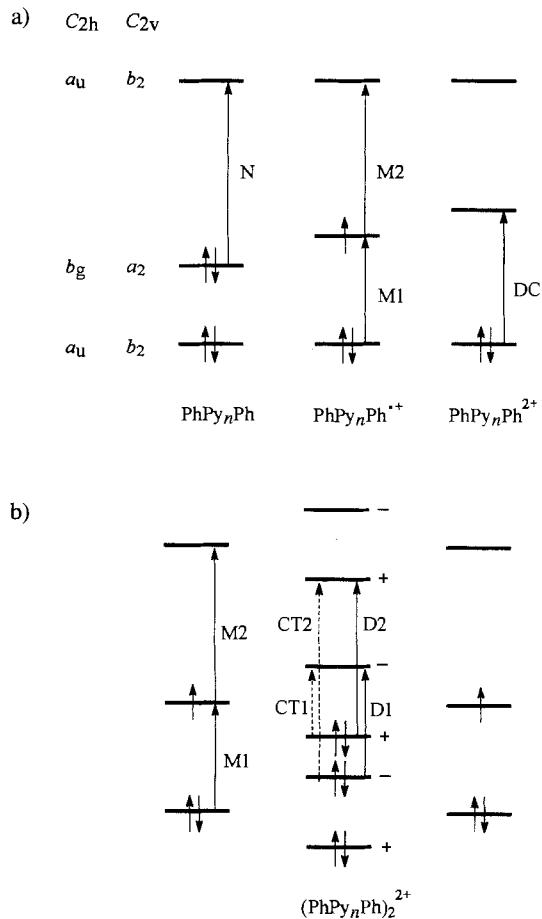


Abb. 2. Energieschema und Symmetrie der Grenzorbitale von Neutralmolekül, Radikalkation und Dikation von PhPy_nPh (a) sowie des Radikalkation- π -Dimers (b). Dipol-erlaubte Übergänge sind gekennzeichnet. Die experimentellen Werte von D1 und D2 zeigen eine zusätzliche Blauverschiebung infolge des Davydov-Shirts.

Übergang D1 ($- \leftarrow -$) und der Übergang D2 ($+ \leftarrow +$), die von den Zuständen M1 bzw. M2 des Radikalkations ausgehen, Dipol-erlaubt und entlang der Oligomerachse polarisiert. Experimentell sind die Übergänge D1 und D2 gegenüber M1 und M2 um ca. 0.3 eV zu höherer Energie verschoben. Der Effekt ähnelt den Blauverschiebungen dimerer Oligothiophen-Radikalkationen^[4] und anderer dimerer π -Radikalionen^[11]. Diese Blauverschiebung ist ein bei ionischen π -Dimeren allgemein bekanntes Phänomen, das der Wechselwirkung zwischen Übergangsdipolmomenten mit den benachbarten Radikalkationen zugeschrieben wird (Davydov-Shift)^[11]. Es können jedoch auch andere Einflüsse, wie unterschiedliche Aufspaltung der Grenzorbitale infolge der Dimerisierung, dazu beitragen. Neben D1 und D2 können zwei Charge-transfer-Übergänge CT1 und CT2 im π -Dimer auftreten, die entlang der kurzen Achse, die beide Radikalkationen verbindet, polarisiert sind. Demzufolge er-

wartet man für die Banden CT1 und CT2 geringere Intensität als für D1 und D2.

Untersucht man die Temperaturabhängigkeit des Elektronenspektrums von $\text{PhPy}_2\text{Ph}^{+ \cdot}$, das durch chemische Oxidation mit Eisen(III)-chlorid gebildet wurde, so zeigt sich, daß die Intensitäten der Banden M1 und M2 bei geringerer Temperatur zugunsten der Intensitäten von D1 und D2 abnehmen (Abb. 3). Diese

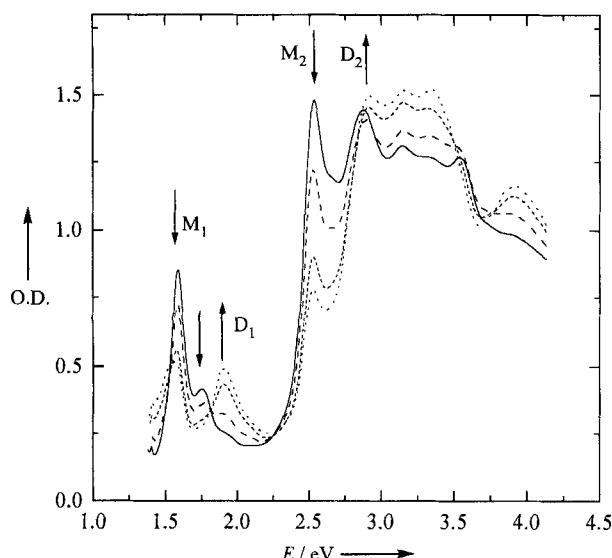


Abb. 3. Elektronenspektrum des $\text{PhPy}_2\text{Ph}^{+ \cdot}$ -Radikalkations, welches durch Oxidation mit FeCl_3 in CH_2Cl_2 -Lösung bei 295 bis 245 K erhalten wurde; $c = 0.2 \text{ mm}$, Absorptionspfad 10 mm. Die Pfeile markieren die Abnahme der Übergänge M1 und M2 sowie den Anstieg der Übergänge D1 und D2 mit abnehmender Temperatur.

Veränderungen mit der Temperatur sind reversibel und sie sind konsistent mit dem Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen zwei freien Oligopyrrol-Radikalkationen und ihrem π -Dimer.

Die *in situ* elektrochemische oder chemische Oxidation (FeCl_3) von PhPy_nPh zum Radikalkation erzeugt anfangs ein starkes ESR-Signal bei $g = 2.0025$. Im weiteren Verlauf der Oxidation nimmt die Intensität des ESR-Signals ab bis hin zu dessen Verschwinden nach vollständiger Umsetzung des Radikalkations zum diamagnetischen Dikation. Sehr gut aufgelöste ESR-Spektren des Oligopyrrol-Radikalkations kann man während der Oxidation der PhPy_nPh -Oligomere in einer 1:1-Mischung von Dichlormethan mit Trifluoressigsäure (TFA) erhalten^[1,2]. Das vollkommen symmetrische ESR-Spektrum von $\text{PhPy}_2\text{Ph}^{+ \cdot}$ spricht für die Bildung von nur einer Dublett-Spezies und gegen das Auftreten von verschiedenen Konformeren des $\text{PhPy}_2\text{Ph}^{+ \cdot}$ -Radikalkations, z.B. *s-trans* und *s-cis*, wie sie bei Oligothiophene-Radikalkationen auftreten (Abb. 4)^[1,3]. Eine Verringerung der Temperatur von 295 K auf 200 K führt zu einer Abnahme der Intensität des ESR-Signals um eine Größenordnung (Abb. 4). Der Prozeß verläuft reversibel und steht damit in Einklang mit dem Verhalten das bei Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen zwei Oligopyrrol-Radikalkationen und einem diamagnetischen π -Dimer erwartet wird^[1,4].

Oligopyrrole mit Phenyl-Endgruppen können reversibel zu den entsprechenden Radikalkationen und Dikationen oxidiert werden. Anhand temperaturabhängiger UV/Vis/NIR- und ESR-Spektren erhält man direkte Hinweise auf die π -Dimerisierung der Oligopyrrol-Radikalkationen. Die mit den Oligopyrrolen erhaltenen Ergebnisse sind der π -Dimerisierung der Oligothiophene-Radikalkationen analog^[3–5]. Zusammen mit den

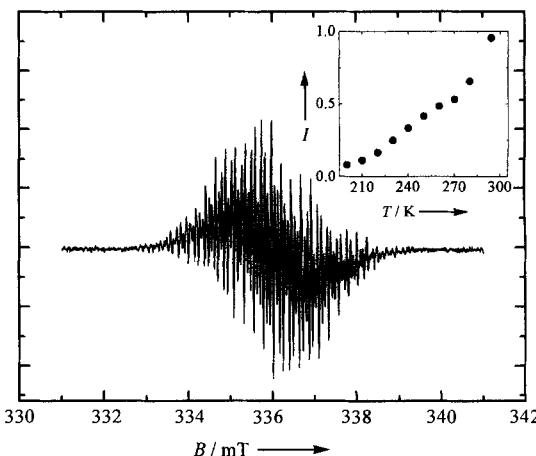


Abb. 4. ESR-Spektrum des $\text{PhPy}_2\text{Ph}^{+ \cdot}$ -Radikalkations, das durch Auflösen von PhPy_2Ph (0.4 mm) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ (1:1) bei 295 K erhalten wurde. Der Einschub zeigt die Temperaturabhängigkeit der ESR-Intensität. Das ESR-Spektrum kann unter Verwendung folgender Parameter simuliert werden: $a_{\text{H}}(4 \text{ H}) = 0.614$, $a_{\text{H}}(2 \text{ H}) = 0.853$, $a_{\text{H}}(4 \text{ H}) = 0.328$, $a_{\text{H}}(2 \text{ H}) = 0.703$, $a_{\text{H}}(2 \text{ H}) = 0.395$, $a_{\text{H}}(2 \text{ H}) = 0.470$ und $\Delta H_{\text{pp}} = 0.03 \text{ mT}$. Diese Kopplungen wurden versuchsweise auf der Basis von semiempirischen quantenmechanischen PM3-Rechnungen *o*-PhH, *p*-PhH, *m*-PhH, C3H, C4H bzw. NH zugeordnet.

Erkenntnissen über Oligothiophene stärken unsere Ergebnisse die Hypothese, daß π -Dimere als kettenüberbrückende Leitungsstellen generell eine wichtige Rolle bei elektrisch leitenden Polymeren spielen.

Experimentelles

Die Herstellung der PhPy_nPh -Oligomere und die experimentellen Bedingungen der Cyclovoltammetrie sind bereits an anderer Stelle beschrieben [9]. Alle Experimente wurden unter Inertgas und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die UV/Vis/NIR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Lambda-9-Spektrophotometer in einer 0.1 M Lösung von NBu_4PF_6 in Dichlormethan aufgenommen. Dabei wurde eine Dünnenschichtzelle aus zwei ITO-Gläsern, die mit einem Abstandhalter in 0.1 mm Distanz fixiert wurden, als optisch transparente Arbeitselektrode verwendet. Als Gegenelektrode diente eine Platinsscheibe, als Referenzelektrode ein Ag/AgCl-Draht [4]. Die ESR-Spektren wurden mit einem Bruker-ER200D-SRC-X-Band Spektrometer, ausgestattet mit einer ER4111-Temperaturkontrolleinheit, aufgenommen.

Eingegangen am 10. November 1995 [Z 8542]

Stichworte: Elektrochemie · π -Dimere · Oligopyrrole · Polymere

- [1] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **1988**, *60*, 781; Y. Lu, *Solitons and Polarons in Conducting Polymers*, World Scientific, Singapore, 1988.
- [2] Z. Xu, D. Fichou, G. Horowitz, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *267*, 339; D. Fichou, G. Horowitz, Z. Xu, F. Garnier, *Synth. Met.* **1990**, *39*, 243.
- [3] M. G. Hill, K. R. Mann, L. L. Miller, J.-P. Penneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2728; M. G. Hill, J.-P. Penneau, B. Zinger, K. R. Mann, L. L. Miller, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1106; B. Zinger, K. R. Mann, M. G. Hill, L. L. Miller, *ibid.* **1992**, *4*, 1113.
- [4] P. Bäuerle, U. Segelbacher, A. Maier, M. Mehring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10217; P. Bäuerle, U. Segelbacher, K. U. Gaudl, D. Huttenlocher, M. Mehring, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 76.
- [5] G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, G. Pagani, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 620; *Synth. Met.* **1993**, *61*, 81.
- [6] E. E. Havinga, I. Rotte, E. W. Meijer, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Met.* **1991**, *41*–*43*, 473; W. ten Hoeve, H. Wynberg, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5887.
- [7] G. Zotti, S. Martina, G. Wegner, A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 798.
- [8] S. Martina, V. Enkelmann, A.-D. Schlüter, G. Wegner, *Synth. Met.* **1991**, *41*–*43*, 403; S. Martina, V. Enkelmann, A.-D. Schlüter, G. Wegner, *ibid.* **1992**, *51*, 299; L. Groenendaal, H. W. I. Peerlings, E. E. Havinga, J. A. J. M. Veekmans, E. W. Meijer, *ibid.* **1995**, *69*, 467.
- [9] J. A. E. H. van Haare, L. Groenendaal, H. W. I. Peerlings, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1984.

- [10] J. Cornil, D. Beljonne, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 842; R. A. J. Janssen, D. Moses, N. S. Sariciftci, *ibid.* **1994**, *101*, 9519.
 [11] J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman, P. E. Seiden, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730, zit. Lit.
 [12] PhPy_nPh zeigt im UV/Vis/NIR-Spektrum aus einer Lösung in CH₂Cl₂/TFA elektrochemischer oder chemischer Oxidation mit FeCl₃ dieselben Übergänge.
 [13] C. Alemán, E. Brillas, A. G. Davies, L. Fajari, D. Giró, L. Juliá, J. J. Pérez, J. Rius, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3091; B. Kirste, P. Tian, G. Kossmehl, G. Engelmann, W. Jugelt, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, 70.
 [14] Aus der Abnahme der ESR-Signalintensität um eine Größenordnung kann man die Dimerisierungsenthalpie zu $\Delta H^\circ = -25$ bis -35 kJ mol^{-1} abschätzen. Weitere Untersuchungen über das Dimerisierungsgleichgewicht und dessen Thermodynamik werden derzeit bei uns durchgeführt.

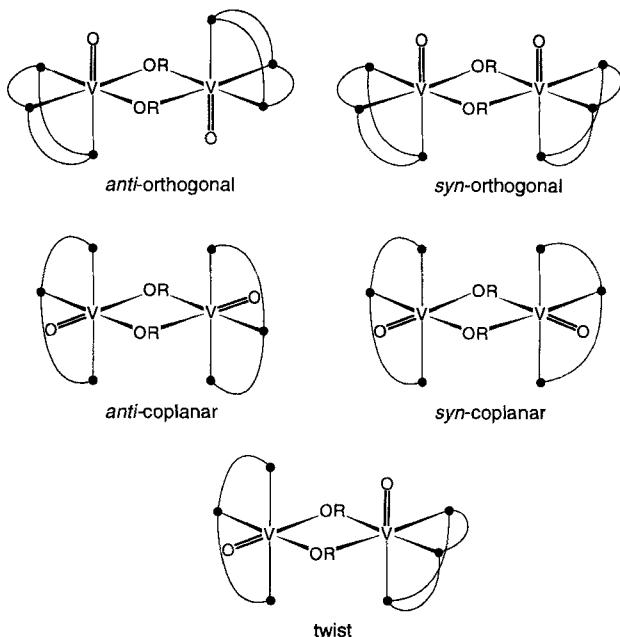
In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach der Möglichkeit, durch maßgeschneiderte Liganden gezielt dimere Oxovanadium(IV)-Komplexe mit gewünschten magnetischen Eigenschaften zu generieren. Am einfachsten lässt sich dies an einem zweikernigen Komplex realisieren, der aus zwei Oxovanadium(IV)-Zentren mit oktaedrischer Umgebung aufgebaut ist, die über eine gemeinsame Kante verknüpft sind, da die verbleibenden drei Koordinationsstellen an jedem Vanadium(IV)-Zentrum des so entstandenen zentralen $\{\text{VO}(\mu_2\text{-OR})_2\text{VO}\}^{2+}$ -Fragments – mit einer entweder *facialen* oder *meridionalen* Anordnung – durch Chelatliganden derart blockiert sind, daß die beiden Oxogruppen in ganz bestimmte, in Schema 1 gezeigte

Beziehungen zwischen Struktur und Magnetismus bei zweikernigen d¹-d¹-Komplexen: Struktur und Magnetochemie von V^{IV}-Zweikernkomplexen mit ferromagnetischen Wechselwirkungen**

Winfried Plass*

Die magnetischen Eigenschaften von Molekülverbindungen sind wegen ihrer Relevanz für das Verständnis der Eigenschaften magnetisch gekoppelter aktiver Zentren in Metalloproteinen sowie deren potentieller Anwendung als magnetische Werkstoffe von zunehmendem Interesse^[1]. Wichtig in diesem Zusammenhang ist die Aufklärung der Beziehungen zwischen Struktur und den damit verbundenen magnetischen Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen, wobei es für einige zweikernige Systeme gelang, diese Beziehungen auch quantitativ zu beschreiben^[2]. Am besten untersucht ist eine Serie von zweikernigen Kupfer(II)-Komplexen (d⁹-d⁹) mit zweifacher OH-Verbrückung. Überraschenderweise ist über andere Systeme, die Übergangsmetallzentren mit einem $S = 1/2$ -Grundzustand enthalten, nur sehr wenig bekannt, speziell gut charakterisierte zweikernige Oxovanadium(IV)-Komplexe sind selten, für die sowohl die Struktur als auch der entsprechende Magnetismus beschrieben wurde^[3, 4].

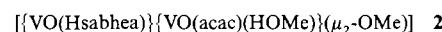
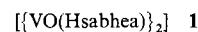
Für dimere Oxovanadium(IV)-Komplexe sind bisher nur zwei Anordnungen beschrieben, die zu einer ferromagnetischen Wechselwirkung führen, dies ist eine Reihe von Tartrat-Komplexen^[3a–d], bei denen die Oxovanadium(IV)-Zentren über ein Kohlenstoffgerüst verbrückt sind, sowie ein aus zwei oktaedrisch umgebenen Vanadium(IV)-Zentren bestehender, fluorid-verbrückter Komplex^[3e]. Ein gemeinsames Merkmal beider Strukturtypen ist die nahezu lineare Anordnung der beiden antiparallelen Oxovanadium(IV)-Einheiten mit der Folge, daß die beiden magnetischen Orbitale (d_{xy}) annähernd senkrecht zur Verbindungsachse der Dimere orientiert sind und daher keine direkte Überlappung zu erwarten ist. Im Gegensatz hierzu zeigen alle anderen bisher untersuchten dimeren Oxovanadium(IV)-Komplexe eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung^[4, 5].



Schema 1. Mögliche Konfigurationen der zentralen $\{\text{VO}(\mu_2\text{-OR})_2\text{VO}\}^{2+}$ -Einheit in Komplexen bestehend aus zwei, über eine gemeinsame Kante verbrückten, oktaedrisch umgebenen Oxovanadium(IV)-Zentren. Die Klassifizierung der Anordnungen erfolgt entsprechend der Orientierung der $\text{V}=\text{O}$ -Gruppen bezüglich der durch die beiden Vanadiumzentren und die verbrückenden Sauerstoffatome definierten Ebene (orthogonal, coplanar und twist) und der Stellung der beiden $\text{V}=\text{O}$ -Gruppen zueinander (*syn*, *anti*).

Konfigurationen gezwungen werden können. Die in Schema 1 dargestellte Klassifizierung ist nicht auf Oxovanadium(IV)-Zentren mit oktaedrischer Umgebung beschränkt, sondern lässt sich auch auf Dimere ausdehnen, die quadratisch-pyramidal umgebene Zentren enthalten, allerdings sind für diesen Fall, aufgrund des in trans-Stellung zur Oxogruppe fehlenden Donoratoms, die möglichen Konfigurationen auf *syn*- oder *anti*-orthogonal und *twist* beschränkt. Erstaunlicherweise haben alle strukturell und magnetisch charakterisierten derartigen dimeren Vanadium(IV)-Komplexe eine der beiden in Schema 1 dargestellten orthogonalen Konfigurationen^[4a–e].

Durch Verwendung des trivalenten, fünfzähligen Chelatliganden *N*-Salicylidien-2-(bis(2-hydroxyethyl)amino)ethylamin (H_3sbhea) gelang nun die Synthese der ersten dimeren Vanadium(IV)-Komplexe mit *anti*-coplanarer und *twist*-Konfiguration, **1** bzw. **2**, des zentralen $\{\text{VO}(\mu_2\text{-OR})_2\text{VO}\}^{2+}$ -Fragments.



* Dr. W. Plass
 Fakultät für Chemie der Universität
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
 Postfach 100131, D-33501 Bielefeld
 Telefax: Int. + 521/106-6003
 E-mail: winfried.plass@post.uni-bielefeld.de

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Herbert-Quandt-Stiftung der VARTA AG gefördert. Frau Dr. R. Sessoli, Florenz, danke ich für die Messung der magnetischen Suszeptibilitäten und Herrn Prof. Dr. A. Müller für seine Unterstützung.