

Bande bei  $3272\text{ cm}^{-1}$  (SiO–H und N–H), eine intensive Bande bei  $1063\text{ cm}^{-1}$  (Si–O–Si) und eine Bande bei  $1578\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{N–CN}$ ) auf. Auch die Verschiebung der Schwingungsbande von  $2152\text{ cm}^{-1}$  (Carbodiimidgruppe) nach  $2264\text{ cm}^{-1}$  (Cyanamid) läßt auf eine Hydrolyse nach Gleichung (f) schließen.

Der wasserfreie Sol-Gel-Prozeß ermöglicht die Realisierung einer ganzen Reihe technologisch relevanter Formgebungsverfahren, die von der konventionellen Sol-Gel-Technik her bekannt sind. So beschäftigt man sich derzeit mit der Herstellung von Carbonitrid-Silicium-Keramiken in Form von nanosphärischen Pulvern, monolithischen Formteilen, Fasern und Membranen sowie die Beschichtung und Infiltration poröser Substrate. Darüber hinaus ist die Übertragung des neuartigen Sol-Gel-Verfahrens auf andere Elemente Gegenstand weiterer Untersuchungen.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in ausgeheizten Glasgeräten in einem wasserfreien Argonstrom durchgeführt. Die Proben für die IR- (KBr) und Raman-Untersuchungen wurden unter Schutzgas präpariert und vermessen. Die STA-Messungen (Netzsch 429, Massenspektrometer: Balzers QMG 420) wurden unter Helium mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $2\text{ Grad pro min}$  durchgeführt.

**2. Methode a:** Zu  $2.5\text{ mol}$  ( $403\text{ g}$ ) Hexamethyldisilazan werden unter starkem Rühren  $2.5\text{ mol}$  ( $105\text{ g}$ ) Cyanamid in  $150\text{ mL}$  wasserfreiem THF langsam zugetropft. Leichtes Erhitzen läßt die Reaktion anspringen, was sich durch Ammoniakentwicklung bemerkbar macht. Das restliche, gelöste Cyanamid wird anschließend sehr langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Nach Beendigung der Ammoniakentwicklung wird das Reaktionsgemisch ca.  $1.5\text{ h}$  unter Rückfluß erhitzt bis auch unter diesen Bedingungen kein Gas mehr entsteht. Die entstandenen festen Bestandteile werden unter Schutzgas abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wird zweimal über eine  $30\text{ cm}$  Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. Bei  $164^\circ\text{C}$  werden  $377\text{ g}$  ( $2.03\text{ mol}$ ,  $81\%$  Ausbeute) **2** erhalten. – **Methode b** [10]: Ein Gemisch aus  $42\text{ g}$  Dicyandiamid,  $177\text{ g}$  Hexamethyldisilazan und  $0.2\text{ g}$  Ammoniumsulfat wird  $8\text{ h}$  unter Rückfluß erhitzt. Nach zweimaliger Destillation über eine Vigreux-Kolonne erhält man bei  $164^\circ\text{C}$   $134\text{ g}$  ( $72\%$ ) **2**. Die spektroskopischen Daten entsprechen den in Lit. [8, 9] angegebenen.

[MeSi(NCN) $_{1.5}$ ] $_n$  (Gelkörper): Unter Schutzgas wurden  $20.0\text{ g}$  ( $107\text{ mmol}$ ) **2** mit  $10.7\text{ g}$  ( $71.6\text{ mmol}$ ) **1** versetzt. Nach Zugabe von  $566\text{ mg}$  ( $10.7\text{ mmol}$ ) Pyridin wird auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach  $13\text{ h}$  wird der Gelierungspunkt erreicht. Zur Alterung wird der Reaktionsansatz bei  $45^\circ\text{C}$  ausgelagert. Der Gelierungspunkt kann durch den Pyridingehalt und die Synthesetemperatur variiert werden. Bei Raumtemperatur geliert das Reaktionsgemisch mit einem Pyridingehalt von  $10.7\text{ mmol}$  nach  $50\text{ d}$ . Nach abgeschlossenem Alterungsprozeß wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen und die restliche flüssige Phase bei  $50^\circ\text{C}$  unter Schutzgas abkondensiert, wobei man einen transparenten Formkörper erhält. FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2965$  (SiMe),  $2152$  (NCN),  $1270$  (SiMe),  $748\text{ cm}^{-1}$  (SiN); Raman:  $\tilde{\nu} = 2974$  (SiMe),  $2906$  (SiMe),  $1533\text{ cm}^{-1}$  (NCN);  $^{29}\text{Si-CP/MAS-NMR}$  ( $300\text{ MHz}$ ):  $\delta = -62.3$ ; Elementaranalyse [11] (ber. für  $\text{C}_{2.5}\text{H}_3\text{N}_3\text{Si}$  ( $103.16$ ): C  $29.11$ , N  $40.73$ , O  $0.00$ , Si  $27.23$ ): C  $28.75$ , N  $38.3$ , O  $0.28$ , Si  $26.9$ ; Pyrolysat ( $700^\circ\text{C}$ ): C  $19.0$ , N  $44.8$ , O  $0.26$ ; Pyrolysat ( $1200^\circ\text{C}$ ): C  $21.1$ , N  $34.4$ , O  $0.32$ .

Eingegangen am 3. September 1996 [Z 9520]

**Stichworte:** Keramiken · Silicium · Sol-Gel-Verfahren · Thermolyse

- [1] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, CA, 1990.
- [2] R. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1524–1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1420–1436.
- [3] Die Porosität des Xerogels **3** wurde durch Stickstoffadsorption (BET) zu  $<1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  ermittelt. Im Unterschied hierzu weisen oxidische Gele Porositäten  $>100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  auf.
- [4] G. E. Legrow, T. F. Lim, J. Lipowitz, R. S. Reaach, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1987**, *66*(2), 363–367.
- [5] A. Kienle, A. Obermeyer, R. Riedel, F. Aldinger, A. Simon, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2569–2571.
- [6] A. Obermeyer, A. Kienle, J. Weidlein, R. Riedel, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1357–1363.
- [7] R. Riedel, A. Greiner, G. Mische, W. Dreßler, H. Fueß, J. Bill, F. Aldinger, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, im Druck.
- [8] J. Pump, U. Wannagat, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *652*, 21–27.
- [9] R. Lechner, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, 1–12.
- [10] I. A. Vostokov, Yu. I. Dergunov, A. S. Gordetsov, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1977**, *47*(8), 1769–1771.
- [11] Si,C,N,O-Analyse: Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen.

## Ungewöhnliche Reaktionswege bei der Photolyse von Diazido(phosphan)nickel(II)-Komplexen: Bildung von Nickel(0)-Komplexen über Nitrenintermediate\*\*

Horst Hennig,\* Katrin Hofbauer, Katrin Handke und Rainer Stich

Professor Derk J. Stufkens zum 60. Geburtstag gewidmet

Die photochemische Spezifität von Azidliganden beruht auf ihrem Redoxverhalten:<sup>[1]</sup> In Abhängigkeit vom Zentralion wird die Bildung von Nitridokomplexen,<sup>[2]</sup> Azidylradikalen<sup>[3]</sup> oder von Nitrenintermediaten beobachtet.<sup>[4]</sup> Während für Photoredoxreaktionen unter Beteiligung des Zentralions detailliertere Erkenntnisse vorliegen,<sup>[1]</sup> ist bislang nur für Azidokomplexe von Iridium(III),<sup>[5]</sup> Rhodium(III)<sup>[6]</sup> sowie für Diazidonickel(II)-Komplexe mit Azamacrocyclen als Liganden<sup>[7]</sup> ein photochemischer Nitren-Reaktionsweg indirekt über eine sekundäre Hydrazinbildung gefunden worden. Wir konnten nun zeigen, daß die primäre Photoreaktion nach Charge-Transfer(CT)-Anregung von Nickel(II)-Komplexen des Typs  $[\text{Ni}(\text{P}_2)(\text{N}_3)_2]$  ( $\text{P}_2$ : Mono- oder Diphosphanliganden; **1–4**) auf eine intermediäre Nitrenbildung zurückgeführt werden kann.

Für die Komplexe  $[\text{Ni}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{N}_3)_2]$  **1**,  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{N}_3)_2]$  **2** ( $\text{dppe}$  = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan),  $[\text{Ni}(\text{dppp})(\text{N}_3)_2]$  **3** ( $\text{dppp}$  = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan) und  $[\text{Ni}(\text{vpp})(\text{N}_3)_2]$  **4** ( $\text{vpp}$  = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen)<sup>[10]</sup> wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder EtOH photoinduzierte Redoxreaktionen mit Quantenausbeuten von  $\Phi^{313} \approx 0.5 \times 10^{-1}$  mit geringfügigen Schwankungen in Abhängigkeit von ihrer Konstitution nachgewiesen (Abb. 1). Als Endprodukte der stationären Photolyse

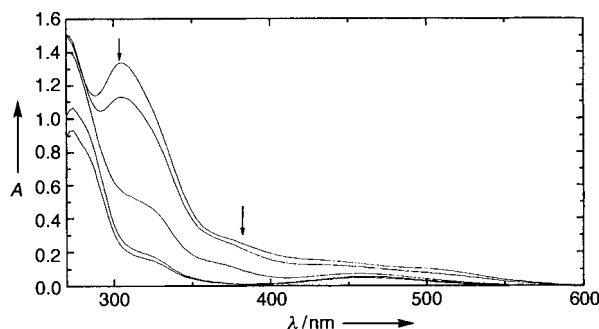
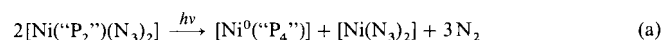


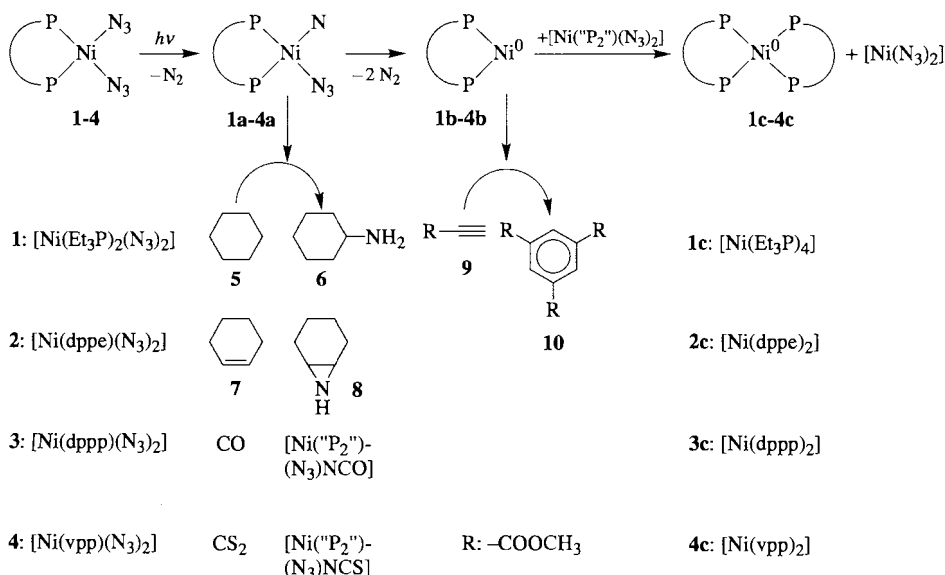
Abb. 1. UV/Vis-spektroskopische Kontrolle der Photolyse von **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; Bestrahlungszeiten 10, 30, 60, 120 s; Einstrahlungswellenlänge  $\lambda^{\text{irr}} = 313\text{ nm}$ . A = Absorption (willkürliche Einheiten).

wurden  $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2]$  (Nachweis mit IR-Spektroskopie und Elementaranalyse),  $\text{N}_2$  sowie Tetrakis(phosphan)- und Bis(diphosphan)nickel(0)-Komplexe (**1c** bzw. **2c**, **3c**, **4c**; Elementaranalyse, UV/Vis-, IR- und NMR-Spektroskopie im Vergleich zu unabhängig synthetisierten Nickel(0)-Komplexen<sup>[11]</sup>) gemäß Gleichung (a) gefunden (Schema 1).



[\*] Prof. Dr. H. Hennig, Dr. K. Hofbauer, Dipl.-Chem. Katrin Handke, Dr. Rainer Stich  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Talstraße 35, D-04103 Leipzig  
Telefax: Int. + 341/960 460 0  
E-mail: hennig@sonne.tachemie.uni-leipzig.de

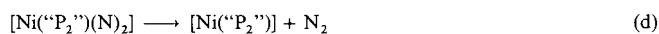
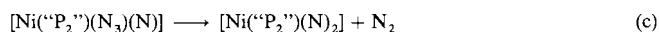
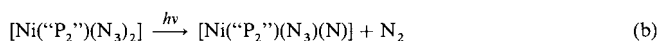
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1. Überblick über den Verlauf der Photolyse von 1–4 in Gegenwart von Cyclohexan 5, Cyclohexen 7, CO,  $\text{CS}_2$  sowie von Propylsäuremethylester 9 oder in inerten Lösungsmitteln (Bildung von 1c–4c).

Dabei zeigte sich, daß die stationäre Photolyse von 1–4 einen neuartigen und bequemen Zugang zu den Nickel(0)-Komplexen 1c–4c eröffnet.<sup>[12]</sup>

Für die Primärprodukte der Photolyse von 1–4 wurde die Bildung von Nickel(I)-Komplexfragmenten ( $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{P}_2)(\text{N}_3)]$ ) und Azidylradikalen ( $\text{N}_3^\bullet$ ) durch ESR- und ESR-Spintrapping-Untersuchungen eindeutig ausgeschlossen, während mit konventioneller und zeitaufgelöster IR-Spektroskopie zweifelsfrei der Abbau der für  $\text{N}_3^-$  typischen IR-Banden bei  $2062\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden konnte. Gemäß Basolo<sup>[4]</sup> wird daher von der primären Bildung von Mononitrenkomplexen  $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{P}_2)(\text{N}_3)(\text{N})]$  1a–4a [Gl. (b), Schema 1] ausgegangen, die thermisch über Dinitrennickel(II)-Intermediate  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{P}_2)(\text{N}_2)]$  zu koordinativ ungesättigten, kurzlebigen Bis(phosphan)- oder Mono(diphosphan)nickel(0)-Komplexen 1b–4b reagieren [Gl. (c), (d), Schema 1].



Während der direkte Nachweis von Nitrenintermediaten mit zeitaufgelöster UV/Vis- und insbesondere IR-Spektroskopie aufgrund der zu geringen Photoempfindlichkeit von 1–4 und der damit verbundenen Ungenauigkeit bei der IR-Detektion bislang zu keinen aussagefähigen Ergebnissen führte und lediglich der erwartet schnelle Abbau der Azidbanden beobachtet wurde (für 4 Abbau der Bande bei  $2062\text{ cm}^{-1}$   $< 30\text{ }\mu\text{s}$ ), konnte ihre Bildung indirekt mit Abfangreaktionen gezeigt werden. Dabei wurde von der Bildung von Singulettnitrenen ausgegangen, da Triplettnitrene ESR-spektroskopisch nicht nachweisbar waren.

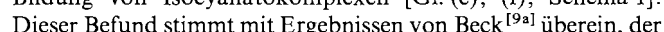
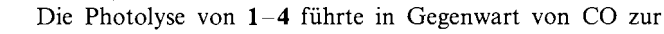
Als typische Abfangreaktionen wurden Umsetzungen mit Cyclohexan 5, Cyclohexen 7 sowie mit CO und  $\text{CS}_2$  ausgewählt. Als spezifische Nitrenreaktion kann die Insertion in aliphatische CH-Bindungen unter Aminbildung angesehen werden,<sup>[8]</sup> während insbesondere für elektronenarme Olefine sowie für eine CO- bzw.  $\text{CS}_2$ -Addition auch die Möglichkeit bimolekularer Cycloadditionsreaktionen unter nachfolgender  $\text{N}_2$ -Abspaltung zu berücksichtigen ist.<sup>[9]</sup> Beck setzt für diesen Reaktionsweg

eine koordinative Wechselwirkung mit den Abfangreagentien voraus, die jedoch unter unseren Bedingungen im Falle von 1–4 UV/Vis-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte.

Bei polychromatischer Bestrahlung ( $\lambda^{\text{irr}} > 320\text{ nm}$ ) von 1 in Cyclohexan 5 (gute Löslichkeit von 1 im Vergleich zu 3–4) wird die Bildung von Cyclohexylamin 6 beobachtet (polychromatische Bestrahlung, 200-W-Hg/Xe-Lampe, Ar, 50-mL-Glasküvette, Steilkantenfilter, Bestrahlungszeit justiert an 90% Photolyse von 1 mit UV/Vis-spektroskopischer Kontrolle, Direkteingabe Photolyse-Filtrat in Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)-System VG 12–250, Molpeak und Zerfallspeaks in Übereinstimmung mit Literaturwerten für 6;<sup>[13]</sup> keine weiteren Derivate von 5 nachweisbar; Ausbeuten  $< 5\%$  bezogen auf 1). Für die Bestrahlung von 3 und 4 in Gegenwart von 5 waren 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Löslichkeitsvermittler erforderlich. Auch unter diesen Bedingungen erfolgte eine N-Insertion unter Bildung von 6 (siehe Schema 1), wobei allerdings bei Verwendung von 2-MeTHF Nebenreaktionen auftraten.

Bei der Photolyse von 1–4 in Gegenwart von Cyclohexen 7 erfolgte eine N-Insertion unter Aziridinbildung (8). 2 beispielsweise reagierte mit 7 unter präparativen Bedingungen unter Bildung von 7-Azabicyclo[4.1.0]heptan 8 (z.B. 8 h polychromatische Bestrahlung von 1.5 g 2 in 150 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 50 mL 7 in 250-mL-Photoreaktor unter Ar, Fällung mit *n*-Hexan; Vakuumdestillation des Filtrats ergibt 0.32 g 8  $\cong 23\%$  bezogen auf 2; NMR, GC, Brechungsindex, Derivatbildung von 8 in Übereinstimmung mit Vergleichsproben und Literaturangaben<sup>[13, 14]</sup>).

Die Photolyse von 1–4 führte in Gegenwart von CO zur Bildung von Isocyanatokomplexen [Gl. (e), (f), Schema 1]. Dieser Befund stimmt mit Ergebnissen von Beck<sup>[9a]</sup> überein, der unter vergleichsweise extremen thermischen Bedingungen die Bildung von  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{NCO})_2]$  bei der Umsetzung von 2 mit CO beobachtete, wobei speziell für diesen Reaktionsweg eine intermediäre Nitrenbildung postuliert wurde<sup>[9b]</sup>.



Da die Photolyseprodukte  $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{P}_2)(\text{N}_3)(\text{NCO})]$  und  $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{P}_2)(\text{NCO})_2]$  selbst lichtempfindlich sind, wurde die Bestrahlung nach ca. 50% Umsatz von 1–4 (UV/Vis-spektroskopische Kontrolle) abgebrochen, um eine sekundäre Photolyse der Isocyanatokomplexe zu vermeiden. Eine Auftrennung und Aufarbeitung der nach Fällung mit Cyclohexan erhaltenen Komplexe oder Komplexgemische wurde nicht durchgeführt, da ihre analytische Charakterisierung mit IR-Spektroskopie anhand von Vergleichsspektren mit unabhängig synthetisierten Komplexen des Typs  $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{P}_2)(\text{N}_3)(\text{NCO})]$  oder  $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{P}_2)(\text{NCO})_2]$  sowie mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) eine eindeutige Produktzuordnung ermöglichte. Komplex 1 reagiert zu Diisocyanatonickel(II)-Komplexen, 2–4 zu Azido(monoisocyanato)nickel(II)-Komplexen.

Bei der Photolyse von **1–4** in CS<sub>2</sub>-Suspensionen erfolgt im Falle von **1** eine Addition unter Bildung des Diisothiocyanatnickel(II)-Komplexes, während mit **2–4** die entsprechenden Azido(isothiocyanato)nickel(II)-Komplexe entstehen. Die Konstitution wurde mit HPLC und IR-Spektroskopie ermittelt, wobei mit unabhängig synthetisierten Komplexen des Typs [Ni("P<sub>2</sub>") (NCS)<sub>2</sub>] oder [Ni("P<sub>2</sub>") (N<sub>3</sub>) (NCS)]<sup>[15]</sup> verglichen wurde. Auch hier wurde eine erhebliche Photoreaktivität von [Ni("P<sub>2</sub>") (NCS)<sub>2</sub>] bzw. [Ni("P<sub>2</sub>") (N<sub>3</sub>) (NCS)] nachgewiesen, so daß die Aufarbeitung und analytische Charakterisierung der Photolyseprodukte analog zu den Isocyanatkomplexen erfolgte.

Schließlich konnte in Abwesenheit von Nitrenfängern gezeigt werden, daß nach CT-Anregung von **1–4** koordinativ ungesättigte Metallkomplexfragmente des Typs [Ni<sup>0</sup>("P<sub>2</sub>")]**1b–4b** gebildet werden, die z.B. mit Propiolsäuremethylester **9** eine photoinduziert-katalytische Cyclotrimerisierung zu Benzol-1,3,5-tricarbonsäuremethylester **10** (Trimesinsäuretrimethylester) bewirken, dessen ausschließliche Bildung bei Bestrahlung von **2** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit GC-MS nachgewiesen werden konnte<sup>[16]</sup> (siehe Schema 1).

Damit ergibt sich für **1–4** ein stark substratabhängiger Photolyseverlauf, der von dem der analogen Komplexe der schweren d<sup>8</sup>-Metallionen Pd<sup>II</sup> und Pt<sup>II</sup> völlig verschieden ist.<sup>[11, 36]</sup> Die gemäß Schema 1 ablaufenden Einzelschritte ermöglichen zugleich einen bequemen photochemischen Zugang zu reaktiven Intermediaten. Deren Nutzung für photokatalytische Systeme ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Eingegangen am 23. Juli 1996 [Z 9368]

**Stichworte:** Insertionen · Nickel · Nitrene · N-Liganden · Photochemie

- [1] H. Hennig, R. Stich, H. Knoll, D. J. Stufkens, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 313.
- [2] T. Jin, T. Suzuki, T. Imamura, M. Fujimoto, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1280.
- [3] a) C. Bartocci, F. Scandola, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 230; b) A. Vogler, C. Quett, H. Kunkely, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1486; c) H. Knoll, R. Stich, H. Hennig, D. J. Stufkens, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *178*, 71.
- [4] F. Basolo, *J. Indian Chem. Soc.* **1977**, *54*, 7.
- [5] H. D. Gafney, J. L. Reed, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7998.
- [6] J. L. Reed, H. D. Gafney, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1363.
- [7] R. Ngai, Y.-H. L. Wang, J. L. Reed, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3802.
- [8] M. E. Sigman, T. Aubrey, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4297.
- [9] a) K. von Werner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3209; b) W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 143.
- [10] **1–4** wurden nach modifizierten Vorschriften hergestellt: K. Bowman, Z. Dori, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 395.
- [11] J. Chatt, F. A. Hart, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1378.
- [12] Beispielsweise 8 h polychromatische Bestrahlung ( $\lambda_{\text{irr}} < 320$  nm) von 270 mg **2** in 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Schlenk-Gefäß, Ar, Steilkantenfilter, Abtrennung von [Ni(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und Entsorgung mit verdünnter Salzsäure, Fällung von **2b** mit *n*-Hexan, Abtrennung von restlichem **2** durch Umkristallisation aus Xylol, bis IR-spektroskopisch keine N<sub>3</sub><sup>-</sup>-Banden mehr nachweisbar sind; orangefarbene Nadeln, Ausbeute 160 mg **2b**  $\cong$  75%.
- [13] Der Ausgleich der Wasserstoffbilanz erfolgt durch Wasseranteile im Lösungsmittel oder bei der wäßrigen Aufarbeitung der Photolyseprodukte.
- [14] G. Swift, D. Swern, *Org. Chem.* **1967**, *13*, 511.
- [15] a) P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1462; b) R. C. R. Coussmaker, M. H. Hutchinson, J. R. Mellor, L. E. Sutton, L. M. Venanzi, *ibid.* **1961**, 2705.
- [16] Beispielsweise polychromatische Bestrahlung ( $\lambda_{\text{irr}} > 320$  nm) von 50 mg **2** in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Schlenk-Gefäß, Steilkantenfilter, Ar, führt in Gegenwart von 1.1 g **9** zur Bildung von 0.70 g **10**  $\cong$  64%; Ausbeutebestimmung mit GC (Eichung mit kommerziell erhältlichem **9**).

## Reversible Dimerisierung von Diphenylpolyen-Radikalkationen: eine Alternative zum Bipolaron-Modell\*\*

Andreas Smie und Jürgen Heinze\*

Der klassische Ansatz zur Charakterisierung der besonderen Eigenschaften von leitfähigen Polymeren ist das Bipolaron-Modell, das, ausgehend von Prinzipien der anorganischen Festkörperphysik, eine Stabilisierung von Bipolaronen gegenüber Polaronen aufgrund von Gitterverzerrungen postuliert.<sup>[1]</sup> In der Terminologie der Chemie entsprechen Polaronen Radikalkationen, während Bipolaronen spingekoppelten diionischen Zuständen gleichzusetzen sind. Bei der Übertragung des Bipolaron-Modells auf organisch leitfähige Polymere wurde bislang davon ausgegangen, daß in den kettenförmigen konjugierten Systemen durch die Polaron-Bildung eine intramolekulare Verzerrung der Kette erfolgt, bei der z.B. durch den Übergang von einer benzenoiden in eine chinoide Struktur eine partielle Einebnung der Kettensegmente eintritt. Diese Tendenz sollte sich mit der Bipolaron-Bildung erheblich verstärken, so daß der resultierende Zustand mit einer planarisierten Kettenstruktur gegenüber zwei Polaron-Zuständen signifikant stabilisiert sein sollte.

Sowohl die experimentelle Forschung in der Physik als auch die in der Chemie ist bis zum heutigen Tage darum bemüht, dieses Modell ohne Einschränkungen zu bestätigen. Die offensichtlichen Schwierigkeiten, die es unter anderem bei der Interpretation der Redoxaufladung<sup>[2]</sup> oder des Memory-Effektes<sup>[3]</sup> auslöst, blieben bislang entweder unbeachtet oder wurden durch Hilfsannahmen wegdiskutiert.

In den letzten Jahren wurden durch die Untersuchung von monodispersen Oligomeren, deren Kettenlängen gezielt variiert werden konnten, wesentliche neue Erkenntnisse über die Eigenschaften der zugeordneten polymeren Systeme gewonnen.<sup>[4–11]</sup> Diese „oligomeric approach“ hat dazu beigetragen, daß sich unser Verständnis über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von leitfähigen Polymeren in jüngster Zeit erheblich verbessert hat.

Seit etwa vier Jahren finden sich in der Literatur spektroskopische Daten, die belegen, daß zwischen Radikalkationen von konjugierten Oligomeren intermolekulare Wechselwirkungen auftreten.<sup>[12–18]</sup> So wurden für die Radikalkationen einiger end-capped Thiophen-,<sup>[14–17]</sup> Pyrrol-<sup>[19]</sup> und Anilinoligomere<sup>[20]</sup> UV/VIS- und ESR-Spektren aufgenommen, die sich konzentrations- und temperaturabhängig veränderten. Da in allen Fällen die voltammetrischen Untersuchungen die reversible Bildung von Radikalkationen ohne chemische Folgeschritte anzeigten, schlossen die Autoren auf die reversible Bildung von schwach wechselwirkenden „ $\pi$ -Meren“, die sich in der vorgegebenen Meßzeitskala rasch bilden, aber auch relativ schnell zerfallen. Mit der  $\pi$ -Meren-Bildung konnte zwar die rasche Abnahme von Spinzuständen bei der Beladung erklärt werden, die prinzipiellen Annahmen des Bipolaron-Modells und dessen Widersprüche wurden durch diese Befunde jedoch nicht tangiert.

Wir berichten hier über cyclovoltammetrische und spektroskopische Untersuchungen zur Oxidation der Diphenylpolyene **1** und **2**, die erstmals klare Hinweise liefern, daß nach der Radi-

[\*] Prof. Dr. J. Heinze, Dipl.-Chem. A. Smie  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg  
Telefax: Int. + 761/203-6222

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt. Der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-D. Martin, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, danken wir für die Bereitstellung der Diphenylpolyene.