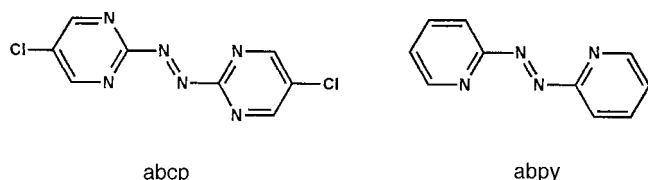


Erste strukturelle Charakterisierung eines azoaromatischen Radikalanions, stabilisiert durch Dikupfer(II)-Koordination**

Nataša Doslik, Torsten Sixt und Wolfgang Kaim*

Professor Hans Bock zum 70. Geburtstag gewidmet

Im Unterschied zum Hyperoxid-(Superoxid-)Radikalanion O_2^- , das seit langem in verschiedenen Formen isoliert und strukturell charakterisiert werden konnte ($d_{O-O} = 1.26 - 1.36 \text{ \AA}$),^[1] sind die verwandten ($O \leftrightarrow NR$) Radikalanionen von Azoverbindungen, $RNNR^{\cdot-}$, bislang nur durch EPR und andere spektroskopische Methoden nachgewiesen worden.^[2] Dieses Fehlen struktureller Informationen ist umso auffällender, als die Besetzung des niedrig liegenden π^* -Orbitals von Azoverbindungen durch ein Elektron auch der Beschreibung angeregter Zustände von Azofarbstoffen zugrunde liegt.^[3] Bei der Entwicklung neuer doppelt zweizähliger Komplexliganden für molekülvermittelte Metall-Metall-Wechselwirkung^[4] haben wir kürzlich das neue 2,2'-Azo-bis(5-chlorpyrimidin) (abcp) synthetisiert^[5a] und aus dessen Reaktion mit $[(Ph_3P)_4Cu](PF_6)$ einen zweikernigen Bis(triphenylphosphan)kupfer-Komplex hergestellt. Überraschen-



derweise handelt es sich bei der Hauptfraktion des Reaktionsprodukts um die einfach reduzierte Verbindung $[(\mu\text{-abcp})\{Cu(PPh_3)_2\}_2](PF_6)$ **1-PF₆**,^[5b] die durch EPR, UV/Vis-Absorptionsspektroskopie und eine Kristallstrukturanalyse^[6] charakterisiert werden konnte.

Im Kation **1**⁺ tritt das bekannte „S-frame“-Dimetallkoordinationsmuster auf ($d_{Cu-Cu} = 4.866(1) \text{ \AA}$), das in ähnlicher Form bereits für $[(\mu\text{-abpy})\{Cu(PPh_3)_2\}_2](PF_6)_2$ registriert wurde (abpy = 2,2'-Azobispyridin).^[7] Während dort jedoch das Dikupfer(II)-Dikation eine N=N-Bindungslänge von $1.248(11) \text{ \AA}$ aufweist, entsprechend einer nichtreduzierten azoaromatischen Verbindung,^[8] hat das Monokation **1**⁺ eine deutlich verlängerte N=N-Bindung von $1.345(7) \text{ \AA}$ und verkürzte C-N(-N)-Abstände von $1.360(5) \text{ \AA}$ (Abb. 1). Dagegen werden für die Bindungsparameter innerhalb der 5-Chlorpyrimidin-Ringe die üblichen Werte erhalten (Abb. 1), was auf nur geringe Beteiligung dieser π -Systeme an der Aufnahme des zusätzlichen Elektrons hindeutet. Diese Strukturdaten stützen die Formulierung einer Bindungsordnung von 1.5 für die N-N-Bindung, der Wert von 1.345 \AA liegt zwischen den für

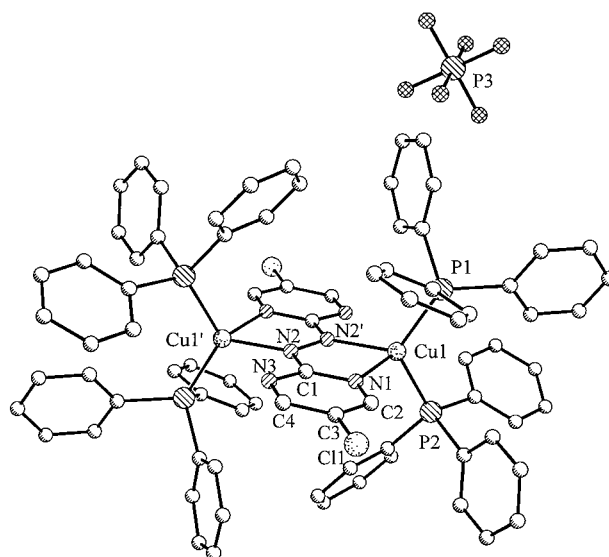


Abb. 1. Molekülstruktur von **1-PF₆** im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Cu1-N2' $2.045(3)$, Cu1-N1 $2.098(3)$, Cu1-P2 $2.2462(13)$, Cu1-P1 $2.2636(12)$, N1-C2 $1.337(5)$, N1-C1 $1.360(5)$, N2-N2' $1.345(7)$, N2-C1 $1.363(5)$, N3-C4 $1.322(6)$, N3-C1 $1.344(5)$, C2-C3 $1.379(6)$, C3-C4 $1.402(6)$, C3-C11 $1.720(4)$, Cu1-Cu1' $4.866(1)$; N2'-Cu1-N1 $76.58(14)$, N2'-Cu1-P2 $113.05(10)$, N1-Cu1-P2 $108.09(10)$, N2'-Cu1-P1 $118.54(10)$, N1-Cu1-P1 $103.40(10)$, P2-Cu1-P1 $124.10(5)$, C1-N1-Cu1 $112.2(3)$, N2'-N2-C1 $113.6(4)$, N2-N2'-Cu1 $117.8(4)$, N1-C1-N2 $119.2(4)$.

$HN=NH$ berechneten 1.21 \AA und den 1.45 \AA für H_2N-NH_2 .^[9] Außerdem stimmt dieser Wert gut mit den für MO_2 ($M = Na, K$) beschriebenen O-O-Bindungslängen überein.^[1]

EPR- und UV/Vis-spektroelektrochemische Ergebnisse sind ebenfalls in Einklang mit der Formulierung eines Dikupfer(II)-Komplexes, der einen azoaromatischen Radikalanion-Liganden enthält: Das EPR-Signal bei $g = 2.0077$ mit nur ungenügend aufgelöster Hyperfeinstruktur bei 298 K (stark anisotrope Linienverbreiterung^[2a,g]) und das Einlinien-Signal bei 110 K in glasartig erstarrtem CH_2Cl_2 schließen aus, daß wesentliche Beiträge von Formulierungen mit kupferzentriertem Spin vorliegen.^[10] Die langwelligeren Absorptionen bei 700 und 560 nm für das Radikalkation und bei 930 nm für das elektrochemisch gebildete Dikation **1**²⁺ sind charakteristisch für Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergänge $d(Cu) \rightarrow \pi^*(N=N)$.^[10]

Wir schreiben die unerwartete Bildung und hohe Stabilität von **1**⁺ vor allem dem anodisch verschobenen Reduktionspotential des abcp-Liganden zu (-1.01 V gegen Ferrocenium/Ferrocen (Fc^+/Fc^0) in $CH_3CN/0.1 \text{ M Bu}_4NPF_6$); die Absenkung des π^* -Niveaus im Vergleich zu dem von abpy ($E_{red} = -1.46 \text{ V}$ gegen Fc^+/Fc^0 in $CH_3CN/0.1 \text{ M Bu}_4NPF_6$) ist durch die Chlorsubstituenten und die zusätzlichen Stickstoffzentren bedingt. Daneben erleichtert die zweifache Metallkoordination die Reduktion von abcp; das Reduktionspotential des Dikupfer-Komplexes^[11] ($+0.06 \text{ V}$ gegen Fc^+/Fc^0 in $CH_2Cl_2/0.1 \text{ M Bu}_4NPF_6$) ist gegenüber dem des freien Liganden um mehr als 1 V zu positiven Werten verschoben. Schließlich ist die reduzierte Azofunktion gegenüber einem Angriff von Elektrophilen wie H^+ durch die Metallkomplexfragmente wirksam geschützt.^[12]

[*] Prof. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. N. Doslik, Dipl.-Chem. T. Sixt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart
Fax: (+49) 711-685-4170
E-mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Volkswagen-Stiftung gefördert.

Eingegangen am 12. Februar 1998 [Z11470]

Stichwörter: Azoverbindungen • Bindungsordnung • EPR-Spektroskopie • Kupfer • Radikalanionen

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 508, 1555, 1624, zit. Lit.
- [2] a) C. S. Johnson, R. Chang, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3183; b) U. Krynitzy, F. Gerson, N. Wiberg, M. Veith, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 755; c) T. Shida, *Adv. Radiat. Res. Phys. Chem.* **1973**, *2*, 469; d) R. Sustmann, R. Sauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1248; e) G. A. Russell, R. Konaka, E. T. Strom, W. C. Danen, K. Chang, G. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4646; f) F. A. Neugebauer, H. Weger, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2703; g) W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3442; h) T. Shida, *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*, Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 194.
- [3] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1991**.
- [4] W. Kaim, R. Reinhardt, J. Fiedler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2493.
- [5] a) Synthese von abcp: Eine Lösung von LiOCl (50 g, 0.856 mol) in 300 mL Wasser wurde bis zur beginnenden Erstarrung gekühlt (Badtemperatur -30°C). Dazu wurde langsam eine Lösung von 5 g (52.5 mmol) 2-Aminopyrimidin in 100 mL H_2O gegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde die orangefarbene Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wurde an Kieselgel chromatographisch gereinigt ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 2/1), um die roten mono- und dichlorierten Azoverbindungen zu trennen. Ausb. 1.20 g (18%). Korrekte $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6$ -Analyse; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 8.93$ (s). – b) Synthese von **1**-PF₆: abcp (51 mg, 0.20 mmol) und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4](\text{PF}_6)_3$ (503 mg, 0.40 mmol) wurden 2 h bei -70°C in 10 mL CH_2Cl_2 gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Zusatz von Et_2O fiel das dunkelblaue Produkt aus, das wieder in 10 mL THF aufgelöst wurde. Vorsichtige Zugabe von etwa 1 mL Et_2O lieferte 178 mg (0.10 mmol, 54%) eines dunkelblauen, teilweise kristallinen Materials. Als Reduktionsmittel vermuten wir überschüssiges PPh_3 (siehe: J. W. Hersberger, R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 61). EPR (CH_2Cl_2 , 298 K oder 110 K): $g = 2.0077$; UV/Vis (CH_2Cl_2 , 300 K): λ_{max} (ϵ) = 700 (1560), 560 (2350), 403 (6400), 373 (6270) nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); Cyclovoltammetrie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M}$ Bu_4NPF_6): $E_{\text{pa}}(\text{ox}) = 1.42\text{ V}$, $E_{1/2}(\text{red1}) = 0.06\text{ V}$, $E_{1/2}(\text{red2}) = -0.75\text{ V}$ gegen Fc^+/Fc^0 bei 100 mV s^{-1} Vorschubgeschwindigkeit.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **1**-(PF₆)·2 THF: $\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_6\text{P}_5 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $M_r = 1720.50\text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.4 \times 0.3 \times 0.6\text{ mm}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.5353(9)$, $b = 14.4228(10)$, $c = 14.8086(11)\text{ Å}$, $\alpha = 88.040(5)^{\circ}$, $\beta = 70.643(6)^{\circ}$, $\gamma = 66.855(5)^{\circ}$, $V = 2124.2(3)\text{ Å}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.439\text{ g cm}^{-3}$, $3.08^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$; 8694 Reflexe (7472 unabhängig; $h = -14$ bis 14 , $k = -17$ bis 18 , $l = -18$ bis 19) wurden bei -90°C beobachtet, 7198 Reflexe wurden für die Verfeinerung verwendet. $R = 0.0578$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.1748$; Siemens-P4-Diffraktometer mit Graphitmonochromator und $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (Siemens SHELXS-86) und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (SHELXL-93, volle Matrix). Zwei Lösungsmittelmoleküle waren zu berücksichtigen, wovon eines fehlgeordnet war. Anisotrope thermische Parameter wurden für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert. Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen eingeführt und unabhängig verfeinert (Reitermodell). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101074“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] W. Kaim, S. Kohlmann, J. Jordanov, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598/599*, 217.
- [8] H. S. Freeman, S. A. McIntosh, P. Singh, *Dyes Pigm.* **1997**, *35*, 11.
- [9] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 661 und 672.

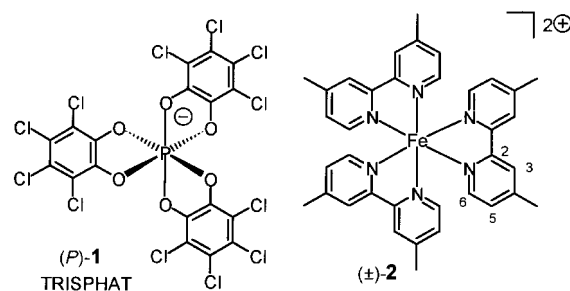
- [10] M. Moscherosch, J. S. Field, W. Kaim, S. Kohlmann, M. Krejciak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 211.
- [11] Eine Alternative ist die „Tripelion“-Formulierung $\text{Cu}^+/(abcp^-)/\text{Cu}^+$, siehe: H. Bock, H.-F. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7622; H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Bögel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550.
- [12] Anmerkung bei der Korrektur (24.07.98): Über die Molekülstruktur von Ru-Komplexen azoaromatischer Radikalanionen berichten in Kürze A. Chakravorty et al.

Diastereoselektive Ionenpaarbildung des TRISPHAT-Anions mit Tris(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)eisen(II)**

Jérôme Lacour,* Jonathan J. Jodry, Catherine Ginglinger und Sonya Torche-Haldimann

Die Induktion optischer Aktivität bei racemischen Mischungen konfigurativer labiler Moleküle durch eine chirale Umgebung ist ein bedeutendes, an mehreren Systemen untersuchtes Phänomen.^[1] Optisch aktive Anionen können z. B. optische Aktivität an organischen Kationen oder kationischen Komplexen herbeiführen.^[2] Dabei wurde das Ausmaß der asymmetrischen Induktion durch chiroptische Messungen qualitativ, aber nicht quantitativ bestimmt. Die Größenordnung der Induktion (Diastereoselektivität) ist nicht bekannt, und der Wirkungsgrad der chiralen Induktoren ist schwierig abzuschätzen. Wir zeigen hier, daß die asymmetrische Induktion chiraler Anionen an einem chiralen Kation ein höchst wirksamer Prozeß sein kann.

Kürzlich haben wir berichtet, daß das leicht herzustellende und isomerenrein erhältliche Anion TRISPHAT **1** in Gegenwart von organischen Ammoniumionen in Lösung konfiguratativ stabil ist.^[3] Wir beschlossen, die asymmetrische Induktion bei der Ionenpaarbildung mit einem Kation ähnlicher Gestalt und Geometrie zu untersuchen, dem leicht zugänglichen, D_3 -symmetrischen $[\text{Fe}(\text{4,4'-Me}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ **2** (bpy = 2,2'-Bipyridin).



[*] Dr. J. Lacour, J. J. Jodry, C. Ginglinger, S. Torche-Haldimann
Département de Chimie Organique
Université de Genève
quai Ernest Ansermet 30, CH-1211 Genf 4 (Schweiz)
Fax: (+41) 22-328-73-96
E-mail: lacour@sc2a.unige.ch

[**] Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung. Dr. P. Kamalaprija, A. Pinto, J.-P. Saulnier, W. Kloeti und E. Sandmeyer danken wir für die NMR- und MS-Messungen.