

malonsäuredinitril (1 mmol)^[31] und Natriumacetat (1 g) in Wasser/Ethanol (2.5 mL:1.5 mL) nach 15 min erhalten.

Polymerisation: Ein frisch funktionalisiertes Substrat wurde in eine sauerstofffreie Lösung aus 2 mL Toluol und 1 mL Styrol übertragen und auf 80 °C erhitzt (Polymerisationszeiten: siehe Text). Nach der Polymerisation wurden die Substrate mindestens 12 h durch Soxhlet-Extraktion (Toluol) gereinigt.

Eingegangen am 19. Juni 2002,
veränderte Fassung am 3. September 2002 [Z19565]

- [1] a) B. Zhao, W. J. Brittain, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 677; zit. Lit.; b) R. Jordan in *Polymeric Materials in Organic Chemistry and Catalysis* (Hrsg.: M. Buchmeiser), Wiley-VCH, Weinheim, in Vorbereitung.
- [2] R. Jordan, A. Ulman, J. F. Kang, M. Rafailovich, J. Sokolov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1016.
- [3] a) R. Jordan, A. Ulman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 243; b) R. Jordan, N. West, A. Ulman, Y.-M. Chou, O. Nuyken, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1606.
- [4] S. Yamamoto, M. Ejaz, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5608.
- [5] B. Liedberg, P. Tengvall, *Langmuir* **1995**, *11*, 3821.
- [6] H. Schmid, B. Michel, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3042.
- [7] Y. Xia, G. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550.
- [8] R. D. Pineri, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **1999**, *283*, 661.
- [9] G. Y. Liu, S. Xu, Y. Qian, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 457.
- [10] T. Kratzmüller, D. Appelhans, H.-G. Braun, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 555.
- [11] M. Husemann, D. Merreccyes, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. Shah, N. L. Abbot, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 647.
- [12] N. L. Jeon, I. S. Choi, G. M. Whitesides, N. Y. Kim, P. Laibinis, Y. Harada, K. R. Finnie, G. S. Girolami, R. G. Nuzzo, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4201.
- [13] J. Hyun, A. Chilkoti, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5644.
- [14] R. R. Shah, D. Merreccyes, M. Husemann, I. Rees, N. L. Abbot, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **2000**, *33*, 597.
- [15] a) W. M. Lackowski, P. Ghosh, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1419; b) R. M. Crooks, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 644; zit. Lit.
- [16] a) O. Prucker, M. Schimmel, G. Torvar, W. Knoll, J. Rühe, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1073; b) H. J. Lee, Y. Nakayama, T. Matsuda, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6989; c) R. Schmidt, T. Zhao, J.-B. Green, D. J. Dyer, *Langmuir* **2002**, *18*, 1281.
- [17] O. Prucker, J. Habicht, I.-J. Park, J. Rühe, *Mater. Sci. Eng. C* **1999**, *8–9*, 291.
- [18] A. Gölzhäuser, W. Eck, W. Geyer, V. Stadler, Th. Weimann, P. Hinze, M. Grunze, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 806.
- [19] W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, A. Gölzhäuser, M. Grunze, M. Sauer, T. Weimann, P. Hinze, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2001**, *19*, 2732.
- [20] W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, M. Zharkov, A. Gölzhäuser, M. Grunze, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 805.
- [21] A. Gölzhäuser, W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Grunze, K. Edinger, T. Weimann, P. Hinze, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2000**, *18*, 3414.
- [22] M. J. Lercel, H. G. Craighead, A. N. Parikh, K. Seshadri, D. L. Allara, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 1504.
- [23] O. Nuyken, R. Weidner, *Adv. Polym. Sci.* **1986**, *73–74*, 147; zit. Lit.
- [24] N. Fery, R. Hoene, K. Hamann, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 337.

[25] Auf andere Weise kann man dies erreichen, wenn man beide Enden der Azoverbindung immobilisiert: a) G. Boven, M. L. C. M. Oosterling, G. Challa, A. J. Schouten, *Polymer* **1990**, *31*, 2377; b) E. Carlier, A. Guyot, A. Revillon, M.-F. Llauero-Darricades, R. Petiaud, *React. Polym.* **1991**, *16*, 41.

[26] Es wird angenommen, dass das resonanzstabilisierte Methylmalonodinitril-Radikal als reversibles Terminierungsreagens in die Polymerisation eingreift (P. C. Wieland, O. Nuyken, M. Schmidt, K. Fischer, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1255). Entsprechende Untersuchungen werden zurzeit in unseren Laboratorien durchgeführt.

[27] Die Externe-Reflexions(ER)-FTIR-Spektren der gereinigten Oberflächen (Soxhlet; Toluol; 12 h) bestätigen für alle Versuche die Bildung einer kovalent gebundenen Schicht aus Polystyrol: ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): C-H(Aryl)-Streckschwingungen: 3102, 3018, 3060, 3026, 2999; C-H(Alkyl)-Streckschwingung: 2922, 2848; Oberbönde der C-H-Knickgrundschwingung für monosubstituierte Aryle: 1945, 1867, 1795; Ring-Atmungsschwingung: 1602, 1493, 1452, C-H-Knickschwingungen: 758, 698.

[28] Eine quantitative Analyse der Entwicklung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit ist in Vorbereitung. Bisherige Ergebnisse zeigen eine stetige Zunahme der Schichtdicke mit der Polymerisationszeit, jedoch nicht in dem Maße, wie dies bereits für eine photoinitierte Polymerisation mit ähnlichen Initiatorsystemen berichtet wurde.^[17]

[29] Die Lochmaske wurde von Quantifoil Micro Tools, Jena, bezogen.

[30] Georg Albert PVD-Coatings, Heidelberg.

[31] Methylmalonsäuredinitril wurde durch Ammonolyse (R. Meyer, P. Bock, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1906**, *347*, 98) und anschließende Dehydrierung (S. Starck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A* **1934**, *67*, 42) des Methylmalonsäurediethylesters erhalten.

Radikal anionenkomplexe

Koordinierte *o*-Dithio- und *o*-Iminothiobenzosemichinonat(1-)– π -Radikale in $[\text{M}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{L}^{\cdot})](\text{PF}_6)^{-}$ -Komplexen**

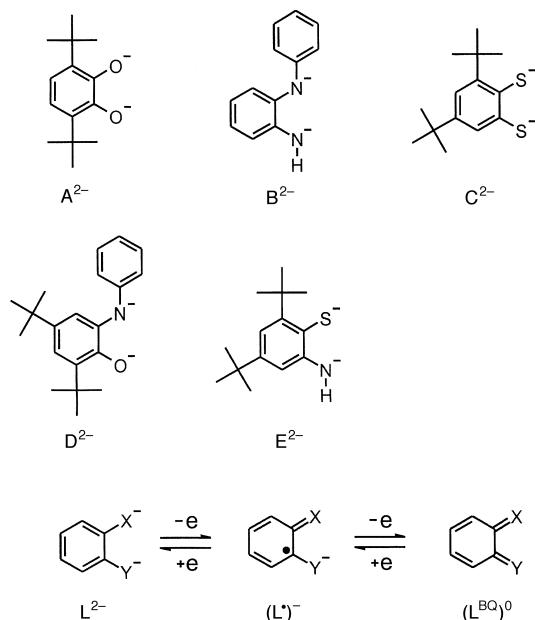
Prasanta Ghosh, Ameerunisha Begum, Diran Herebian, Eberhard Bothe, Knut Hildenbrand, Thomas Weyhermüller und Karl Wieghardt*

Professor Gottfried Huttner zum 65. Geburtstag gewidmet

In der Koordinationschemie der Übergangsmetallionen mit organischen π -Radikalliganden gehören die *o*-Benzosemichinonat(1-)Komplexe zu den am besten untersuchten Beispielen.^[1] Die analogen *o*-Dithiobenzosemichinonate sind

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dr. P. Ghosh, Dr. A. Begum, Dr. D. Herebian, Dr. E. Bothe, Dr. K. Hildenbrand, Dr. T. Weyhermüller
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-3952
E-mail: wieghardt@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt. P.G. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. $\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd, Pt; bpy} = 2,2'$ -Bipyridin.



Schema 1. Strukturen und Redoxschema der eingesetzten Liganden L^{2-} .

dagegen weniger gut erforscht. Die Existenz S,S-koordinierter *o*-Dithiobenzosemichinonat(1-)– π -Radikal anionen (im Unterschied zu den aromatischen Closed-Shell-*o*-Dithiolat dianionen) wurde gelegentlich vorgeschlagen,^[2] aber auch explizit abgelehnt.^[3] Klare experimentelle Beweise ihrer Existenz fehlen bis heute. Kürzlich wurde indirekt durch DFT-Rechnungen gezeigt, dass *o*-Iminobenzosemichinonat(1-)– π -Radikal anionen^[4] und ihre Schwefelanaloga^[5] sowie *o*-Diiminobenzosemichinonat(1-)– π -Radikal anionen^[6] (Schema 1) in quadratisch-planaren diamagnetischen $[Ni^{II}(L^{*})_2]$ -Komplexen vorkommen und dass sie als Diradikale mit Singulett-Grundzustand aufzufassen sind.^[7]

Hier beschreiben wir die Synthese und Charakterisierung diamagnetischer quadratisch-planarer Neutralkomplexe des Pd^{II} und Pt^{II} , $[M^{II}(bpy)(L)]^0$ (**1–5**), die einen aromatischen L^{2-} - und einen 2,2'-Bipyridinliganden enthalten (Schema 1). Wir zeigen, dass die Komplexe **1–5** in einer reversiblen ligandenzentrierten Einelektronenoxidation elektrochemisch umgesetzt werden können und dass paramagnetische Komplexe $[M^{II}(bpy)(L)](PF_6)$ (**1a–5a**) mit $S = 1/2$ -Grundzustand mit einem koordinierten π -radikal monoanionischen Liganden (L^{*+}) entstehen. Die folgenden Komplexe wurden als Feststoffe isoliert: $[Pd^{II}(bpy)(A)]$ (**1**), $[Pd^{II}(bpy)(A^{*})](PF_6)$ (**1a**), $[Pd^{II}(bpy)(B^{*})](PF_6)$ (**2a**), $[Pd^{II}(bpy)(C^{*})]$ (**3**), $[Pd^{II}(bpy)(D^{*})]$ (**4**), $[Pd^{II}(bpy)(D^{*})](PF_6)$ (**4a**), $[Pt^{II}(bpy)(E)]$ (**5**) und $[Pt^{II}(bpy)(E^{*})](PF_6)$ (**5a**).

Die Reaktion von $[M(bpy)Cl_2]$ ($M = Pd, Pt$) mit dem entsprechenden Liganden H_2A, \dots, H_2E in Acetonitril oder Tetrahydrofuran in Gegenwart zweier Äquivalente einer Base ($NaOCH_3$, BH_4^- oder NEt_3) unter Argon führt zur Bildung der Neutralkomplexe **1**, **3** und **5** in Form blauer (**1**) oder dunkelgrüner Kristalle (**3**, **5**). Die oxidierten Verbindungen **1a** (dunkelgrün) und **5a** (orange) wurden durch Oxidation der Neutralkomplexe **1** und **5** in Dichlormethan

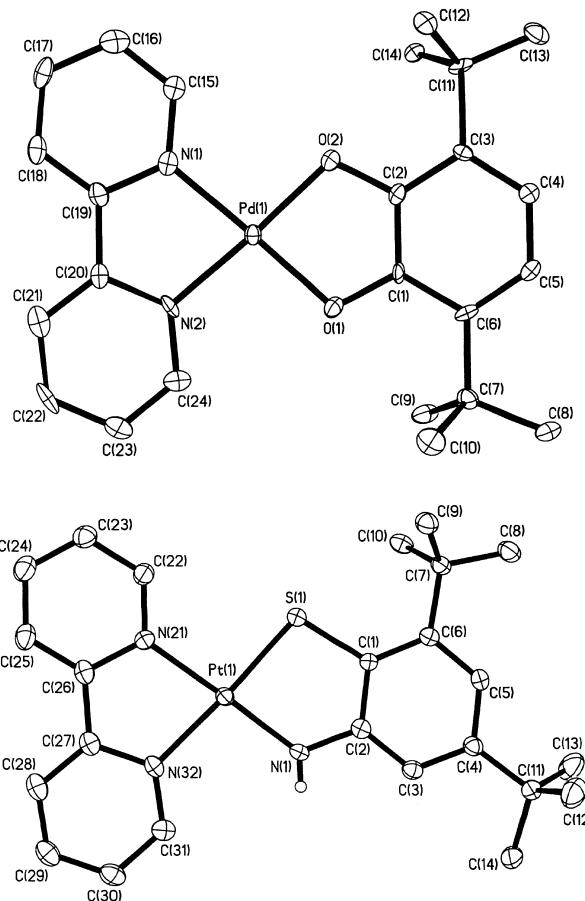
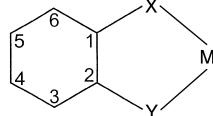


Abbildung 1. Strukturen der Neutralmoleküle in Kristallen von **1**– CH_3CN (oben) und **5** (unten). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] in **1**: Pd–O(1) 1.973(4), Pd–O(2) 1.959(4), Pd–N(1) 2.001(5), Pd–N(2) 1.999(5) und in **5**: Pt–N(1) 1.950(3), Pt–N(21) 2.013(3), Pt–N(32) 2.048(3), Pt–S(1) 2.2566(8).

mit einem Äquivalent Ferroceniumhexafluorophosphat erhalten; **2a** war durch Luftoxidation der Reaktionslösung von **2** (nach Zugabe von $[N(nBu)_4](PF_6)$) zugänglich. Die Komplexe **4** und **4a** wurden von uns früher beschrieben.^[8] Eine reine, feste Probe von **2** konnte wegen der sehr hohen Sauerstoffempfindlichkeit nicht erhalten werden. **3a** wurde elektrochemisch bei 20 °C in Dichlormethanlösung erzeugt und mit flüssigem Stickstoff sofort tiefgefroren.

Die Kristallstrukturen von **1**, **5** (Abbildung 1) und **2a** (Abbildung 2) wurden röntgenstrukturanalytisch bestimmt; die von **4**, **4a**^[8] und $[Pd^{II}(bpy)(C_6H_4S_2)]^{10}$ als Analogon von **3** sind bekannt. Tabelle 1 fasst die Bindungslängen in den koordinierten Dianionen L^{2-} und in ihren oxidierten π -Radikal anionen (L^{*+}) zusammen. In allen Fällen werden die gleichen strukturellen Veränderungen bei der Oxidation $L^{2-} \rightarrow (L^{*+})$ beobachtet: 1) In den Dianionen L^{2-} sind alle sechs C–C-Abstände innerhalb von 3σ gleich lang; die entsprechenden Monoanionen (L^{*+}) sind chinoidartig verzerrt mit zwei alternierenden kleinen (ca. 1.37 \AA) und vier größeren C–C-Abständen (ca. 1.41 \AA). Ähnliches gilt für die koordinierten *o*-Aminothiophenolate (E^{*+}), aber auch – wie hier erstmals gezeigt – für die *o*-Dithiobenzosemichinonate (C^{*+}). 2) Die C–X- und C–Y-Abstände sind in den X, Y-koordinierten

Tabelle 1: Bindungslängen [\AA] der X,Y-koordinierten Dianionen L^{2-} und ihrer Radikal anionen ($\text{L}^{\cdot-}$).



Komplex	C-X	C-Y	C(1)-C(2)	C(2)-C(3)	C(3)-C(4)	C(4)-C(5)	C(5)-C(6)	C(1)-C(6)
1 -CH ₃ CN	1.351(6)	1.371(6)	1.423(7)	1.404(7)	1.392(7)	1.403(7)	1.390(7)	1.411(7)
[Pd(A [·]) ₂] ¹⁶⁻	1.307(4)	1.302(5)	1.435(5)	1.420(5)	1.368(5)	1.436(5)	1.366(5)	1.407(5)
[W(CO) ₃ (HNC ₆ H ₄ NH)] ²⁻ ^[17]	1.372(6)	1.418(6)	1.420(7)	1.432(7)	1.396(8)	1.382(8)	1.390(8)	1.390(8)
2a	1.326(2)	1.348(2)	1.453(2)	1.422(2)	1.374(2)	1.423(2)	1.373(2)	1.420(2)
[Pd(bpy)(C ₆ H ₄ S ₂)] ⁹⁻	1.756(2)	1.759(2)	1.396(5)	1.399(5)	1.378(5)	1.394(5)	1.375(5)	1.399(5)
[Ni(C [·]) ₂] ^[3b]	1.723(2)	1.731(2)	1.419(3)	1.409(3)	1.373(3)	1.422(3)	1.375(3)	1.429(3)
4 ^[8]	1.348(2)	1.387(2)	1.421(3)	1.406(2)	1.405(3)	1.398(3)	1.402(2)	1.395(2)
4a ^[8]	1.309(2)	1.346(2)	1.450(2)	1.428(3)	1.382(3)	1.437(2)	1.366(3)	1.420(3)
5	1.379(4)	1.772(4)	1.418(4)	1.406(5)	1.386(5)	1.408(5)	1.396(5)	1.419(5)
[Ni(E [·]) ₂] ^[5]	1.348(4)	1.724(3)	1.418(4)	1.411(4)	1.364(4)	1.424(4)	1.384(4)	1.431(4)

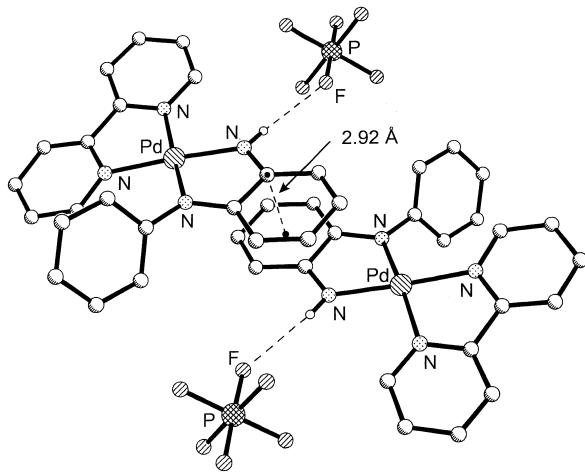


Abbildung 2. Struktur von **2a** im Kristall; gezeigt ist ein Ionenpaar-dimer $\{[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{B}^{\cdot-})]^+(\text{PF}_6^-)\}_2$. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Pd-N_{bpy} 2.054(1), 2.025(1), Pd-N_B[·] 1.976(1), 2.012(1). Die gestrichelte Linie markiert den kleinsten Abstand zwischen dem Atom C(1) des ersten ($\text{B}^{\cdot-}$)-Liganden und dem Zentrum des sechsgliedrigen Rings des zweiten ($\text{B}^{\cdot-}$)-Liganden.

Dianionen (Einfachbindungen) mindestens 0.04 \AA größer als die analogen Abstände in den Radikal anionen (Doppelbindungscharakter).

Die Struktur von **2a** ist interessant, weil zwei Ionenpaare $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{B}^{\cdot-})](\text{PF}_6^-)$ ein „Dimer“ bilden, indem zwei ($\text{B}^{\cdot-}$)-Radikal anionen sich übereinander in einer π -Stapelung anordnen (Abbildung 2). Das Zentrum des sechsgliedrigen Rings eines ($\text{B}^{\cdot-}$)-Liganden befindet sich nur 2.923 \AA oberhalb des Kohlenstoffatoms C(1) des zweiten Rings. Dies erklärt den beobachteten Diamagnetismus von **2a** im festen Zustand.^[10] In Dichlormethan ist **2a** dagegen paramagnetisch.

In Abbildung 3 sind die Cyclovoltammogramme von **1**, **2a**, **3** und **5** in Dichlormethan ($0.1\text{M} [\text{N}(n\text{Bu})_4](\text{PF}_6^-)$) dargestellt; das von **4** wurde bereits früher gezeigt.^[8] In Tabelle 2 sind die gemessenen Redoxpotentiale (gegen Fc^+/Fc) angegeben. Alle Komplexe durchlaufen mindestens zwei reversible ligandenzentrierte Einelektronentransferprozesse, $E_{1/2}^1$ und $E_{1/2}^2$, sowie eine dritte Welle, $E_{1/2}^3$, die im Fall von **1** und **3**

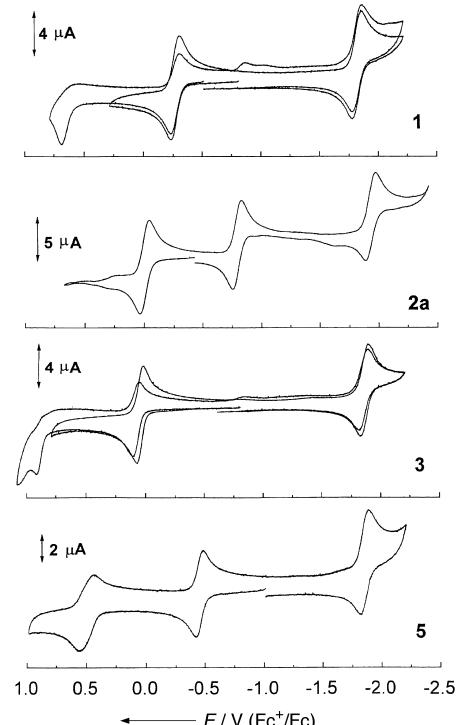
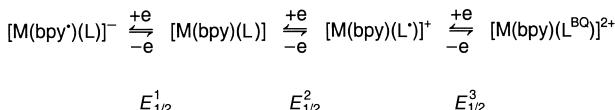


Abbildung 3. Cyclovoltammogramme von **1**, **2a**, **3** und **5** in Dichlormethan ($0.1\text{M} [\text{N}(n\text{Bu})_4](\text{PF}_6^-)$), gemessen an einer Glaskohlenstoffelektrode bei 200 mVs^{-1} Vorschubgeschwindigkeit.

Tabelle 2: Redoxpotentiale der Komplexe **1**, **2a**, **3–5** und $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$.^[a]

Komplex	$E_{1/2}^1$ [V]	$E_{1/2}^2$ [V]	$E_{1/2}^3$ [V]
1	-1.80 (r)	-0.18 (r)	+0.70 (irr)
2a	-1.91 (r)	-0.79 (r)	-0.01 (r)
3	-1.87 (r)	0.04 (r)	+0.90 (irr)
4 ^[8]	-1.90 (r)	-0.58 (r)	+0.42 (r)
5	-1.86 (r)	-0.46 (r)	+0.49 (r)
$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ ^[11]	-1.61 (in DMF)		

[a] Gemessen in CH_2Cl_2 ($0.10\text{M} [(\text{nBu})_4\text{N}](\text{PF}_6^-)$) gegen Fc^+/Fc bei 20°C und 200 mVs^{-1} Vorschubgeschwindigkeit. r=reversibel, irr=irreversibel.



Schema 2. Elektronentransferprozesse der cyclovoltammetrisch untersuchten Komplexe.

irreversibel ist. Diese Transferprozesse werden entsprechend Schema 2 zugeordnet, wobei $(bpy^*)^-$ das Radikal anion von bpy ist und $(L^{BO})^0$ die neutrale Benzochinonform der L^{2-} -Liganden.

In der Komplexserie liegt $E_{1/2}^1$ nahezu konstant um ca. -1.87 V – ganz analog zur Reduktion von $[Pt^{II}(bpy)Cl_2]$ zum EPR-aktiven $[Pt^{II}(bpy^*)Cl_2]^-$.^[11] $E_{1/2}^2$ und $E_{1/2}^3$ sind den stufenweisen Einelektronenoxidationen der aromatischen Dianionen L^{2-} zu den Semichinonatradikal anionen (L')⁻ und weiter zu den Chinonen ($L^{BO})^0$ zuzuordnen. Interessanterweise ist der *o*-Dithiolatokomplex **3** am schwierigsten zu oxidieren,^[12] gefolgt vom Catecholatkomplex **1**. Der *o*-Diiminokomplex **2** wird am leichtesten oxidiert.

Die Elektronenspektren der Neutralkomplexe **1–5** (Abbildung 4) werden von einer Charge-Transfer-Bande im Sichtbaren dominiert, die einem gemischten-Metall-Ligand(M(L))-zu-Ligand(bpy)-Übergang (LLCT) zugeordnet wird.^[13] Danach enthält das HOMO Beiträge vom Metallion und dem $C_6H_4XY^{2-}$ -System, während das LUMO im Wesentlichen im bpy-Liganden lokalisiert ist (π^* -Orbital). Die Energie des LUMO sollte daher in der Serie nahezu konstant sein, und das Redoxpotential $E_{1/2}^2$ sollte für das Komplexpaares [Neutralkomplex]/[Monokation]⁺ mit der Energie dieses LLCT-Übergangs korrelieren. Abbildung 5 zeigt, dass dies tatsächlich zutrifft.

Temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität (3–298 K) fester Proben von **1a**, **4a**^[8] und **5a** bestätigen den $S = 1/2$ -Grundzustand mit einem ungepaarten Elektron pro Formeleinheit ($\mu_{eff}(298\text{ K}) = 1.6\text{--}1.8\mu_B$). Im

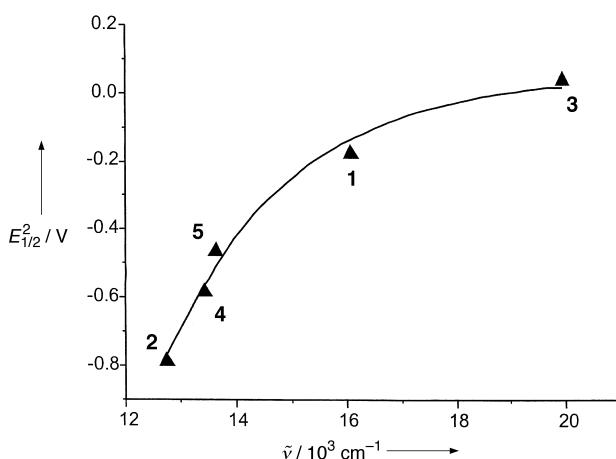


Abbildung 5. Korrelation zwischen dem Redoxpotential $E_{1/2}$ des Komplexpaares [Neutralkomplex]/[Monokation]⁺ und der Energie des LLCT-Übergangs des Neutralkomplexes.

Unterschied dazu ist **2a** wie oben erwähnt diamagnetisch mit einem schwachen temperaturunabhängigen Paramagnetismus ($\mu_{eff} = 0.2\mu_B$ (10 K) und $0.8\mu_B$ /Pd (298 K)).

Dichlormethanlösungen von **1a**, **2a**, **4a** und **5a** sowie eine Lösung von elektrochemisch erzeugtem **3a** zeigen in den X-Band-EPR-Spektren typische π -Radikalsignale bei $g \approx 2.0$. Tabelle 3 fasst die beobachteten g -Werte und Hyperfeinkopplungskonstanten zusammen. Das Spektrum

Tabelle 3: X-Band-EPR-Spektren der Komplexe $[M(bpy)(L')]^+$ in CH_2Cl_2 bei 298 K.

Komplex	g_{iso}	Hyperfeinkopplungskonstanten [G]
1a	2.002	$a_H = 3.5(2\text{ H})$; $a_{105\text{Pd}} = 2.4$
2a	1.999	$a_N = 6.2, 5.8$; $a_H = 5.1, 3.2$
3a	2.0057 ^[a]	n.b. ^[b]
4a ^[8]	2.002	$a_N = 7.7$; $a_H = 4.6$; $a_{105\text{Pd}} = 3.56$
5a	1.99	$a_{105\text{Pd}} = 50$

[a] Gemessen in gefrorener Lösung (CH_2Cl_2 , 0.1 M $[(n\text{Bu})_4\text{N}](\text{PF}_6)$) bei 60 K; rhombisches Signal $g_1 = 2.018$, $g_2 = 2.006$, $g_3 = 1.993$. [b] Keine Hyperfeinkopplung beobachtet.

von **3a** wurde nur in gefrorener Lösung unterhalb 60 K erhalten;^[14] ein rhombisches Signal mit sehr kleiner g -Anisotropie und ohne erkennbare Hyperfeinaufspaltung wurde beobachtet. Das π -Radikal anion ist vorwiegend Szentriert,^[15] wohingegen in ($A^{\cdot-}$), ($B^{\cdot-}$), ($D^{\cdot-}$) und ($E^{\cdot-}$) das ungepaarte Elektron weitgehend über den sechsgliedrigen Ring delokalisiert ist (Schema 3).

Uns gelang es, die Existenz von S,S- und N,S-koordinier-ten π -Radikalalen des Typs *o*-Dithiobenzosemichinonat(1–) und *o*-Iminothiobenzosemichinonat(1–) in $[M(bpy)(L')]^+$

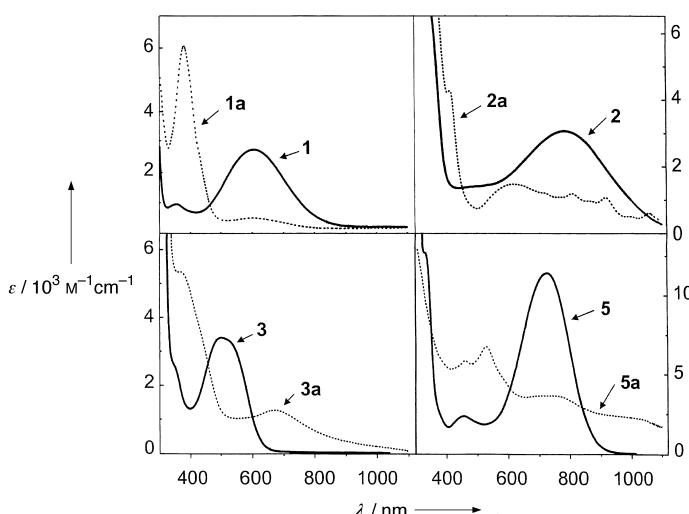
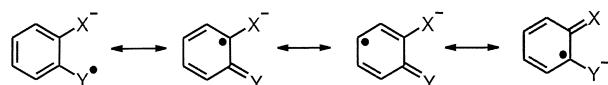


Abbildung 4. Elektronenspektren der Neutralkomplexe **1**, **2**, **3** und **5** und ihrer elektrochemisch erzeugten eingeschossenen oxidierten Formen **1a**, **2a**, **3a** und **5a** (0.10 M $[(n\text{Bu})_4\text{N}](\text{PF}_6)$, CH_2Cl_2).



Schema 3. Resonanzstrukturen der π -radikalischen Liganden ($A^{\cdot-}$), ($B^{\cdot-}$), ($C^{\cdot-}$), ($D^{\cdot-}$) und ($E^{\cdot-}$).

Komplexen nachzuweisen. Daraus ergibt sich zwingend eine Revision der Beschreibung der Elektronenstruktur einer Anzahl bekannter *o*-Dithiolatometallkomplexe.

Experimentelles

Detaillierte Synthesevorschriften der Komplexe und ihre Charakterisierung mit Massenspektrometrie und ^1H -NMR-Spektroskopie werden in einer zukünftigen Veröffentlichung beschrieben. Alle neuen Komplexe **1**, **1a**, **2a**, **3**, **5** und **5a** ergaben befriedigende Elementaranalysen (C, H, N, S).

Röntgenstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Pd}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, $M_r = 523.94$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 6.7891(6)$, $b = 14.053(1)$, $c = 25.259(3)$ Å, $\beta = 91.57(1)^\circ$, $V = 2409.0(4)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.445 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.797 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1080$, 12870 gemessene Reflexe bei 100(2) K, 4212 unabhängige Reflexe, 290 Parameter, GOF = 1.028, $R_1 = 0.066$, $wR_2 = 0.1074$. Röntgenstrukturanalyse von **2a**: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{N}_4\text{PPd}$, $M_r = 589.77$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 8.9146(3)$, $b = 10.8276(4)$, $c = 12.2280(4)$ Å, $\alpha = 76.34(1)$, $\beta = 83.24(1)$, $\gamma = 66.57(1)^\circ$, $V = 1051.97(6)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.862 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 1.031 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 586$, 39386 gemessene Reflexe, 8052 unabhängige Reflexe, 310 Parameter, GOF = 1.032, $R_1 = 0.030$, $wR_2 = 0.0606$. Röntgenstrukturanalyse von **5**: $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{SPt}$, $M_r = 586.65$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 10.4225(6)$, $b = 12.6824(9)$, $c = 16.4985(9)$ Å, $\beta = 91.00(1)^\circ$, $V = 2180.5(2)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.787 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 6.546 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1152$, 24351 gemessene Reflexe, 8271 unabhängige Reflexe, 271 Parameter, GOF = 1.033, $R_1 = 0.036$, $wR_2 = 0.079$. CCDC-187891 (**1**), CCDC-187892 (**2a**) und CCDC-187893 (**5**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 21. Juni 2002,
veränderte Fassung am 10. Oktober 2002 [Z19586]

- [1] C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 331.
- [2] D. T. Sawyer, G. S. Srivatsa, M. E. Bodini, W. P. Schaefer, R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 936.
- [3] a) D. Sellmann, M. Geck, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3819; b) D. Sellmann, H. Binder, D. Häussinger, F. W. Heinemann, J. Sutter, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*–302, 829.
- [4] P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213.
- [5] D. Herebian, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10012.
- [6] H.-Y. Cheng, C.-C. Lin, B.-C. Tzeng, S.-M. Peng, *J. Chin. Chem. Soc.* **1994**, *41*, 775.
- [7] V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4179.
- [8] X. Sun, H. Chun, K. Hildenbrand, E. Bothe, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4295.
- [9] T. M. Cocker, R. E. Bachman, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1550.
- [10] Über eine ähnliche π -Stapelung eines Metallporphyrin- π -Radikalkations $[\text{Zn}(\text{tpy})'(\text{OClO}_3)_2]$ wurde berichtet: H. Song, N. P. Rath, C. A. Reed, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1839.
- [11] E. J. L. McInnes, R. D. Farley, S. A. Macgregor, K. J. Taylor, L. J. Yellowlees, C. C. Rowlands, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2985.
- [12] Mit dieser Beobachtung in Übereinstimmung ist der Bericht, dass ein (Thiophenolato)cobalt(III)-Komplex und dessen (Phenolato)cobalt(III)-Analogen bei 0.55 V bzw. 0.36 V (gegen Fc^+)

zum koordinierten Thiyl- bzw. Phenoxyradikal oxidiert werden kann. S. Kimura, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6025.

- [13] a) J. A. Zuleta, J. M. Bevilacqua, D. M. Proserpio, P. D. Harvey, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2396; b) A. Vogler, H. Kunkely, J. Hlavatsch, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 506; c) A. Vogler, H. Kunkely, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1559; d) T. R. Miller, G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6970.
- [14] Wir erklären dieses Verhalten damit, dass der Radikalkomplex **3a** in Lösung schnell unter S-S-Bildung dimerisiert, in gefrorener Lösung bei < 77 K aber stabil ist.
- [15] Das EPR-Spektrum des 2,4,6-Tris(*tert*-butyl)phenylthiyl-Radikals ist ähnlich; auch hier wurde keine Hyperfeinstruktur beobachtet. Z. B. Alfassi, *S-Centered Radicals*, Wiley, New York, **1999**, S. 7.
- [16] G. A. Fox, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3718.
- [17] D. Dahrensborg, K. K. Klausmeyer, J. H. Reibenspiess, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1535.

Polymerisationsmechanismen



[2.2] Paracyclophane mit definiertem Substitutionsmuster – Schlüsselverbindungen zum mechanistischen Verständnis der Gilch-Reaktion zu Poly(*p*-phenylenvinylenen)**

Jens Wiesecke und Matthias Rehahn*

Seit der Entdeckung elektrisch leitfähiger organischer Polymere im Jahr 1976^[1,2] und elektrolumineszierender halbleitender Polymere Anfang der 1990er Jahre^[3] wurde intensiv an der Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen konjugierter makromolekularer Systeme gearbeitet. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge ist für die technische Weiterentwicklung von z. B. lichtemittierenden Dioden (LEDs),^[4] Photozellen^[5] oder Feldeffekt-Transistoren (FETs)^[6] von großer Bedeutung. Ein vielversprechendes Polymer für z. B. LED-Anwendungen ist Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV, **1**), das durch zahlreiche Syntheseverfahren in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten zugänglich ist.^[7] Besonders geeignet scheint die Gilch-Reaktion,^[8] die gegenüber Verfahren wie der Heck-,^[9] der Wessling-^[10] und der Knoevenagel-Reak-

[*] Prof. Dr. M. Rehahn, Dipl.-Chem. J. Wiesecke
Technische Universität Darmstadt
Institut für Makromolekulare Chemie
Petersenstraße 22, 64287 Darmstadt (Deutschland)
Fax: (+49) 6151-16-4670
E-mail: mrehahn@dki.tu-darmstadt.de

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Vereinigung der Freunde der TU Darmstadt für die finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu den Synthesen, Experimenten und Analysen sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.