

Outer-sphere-CT-Wechselwirkungen zwischen einem organischen π -Radikaldikation und Hauptgruppenelement-Hexahalogenat-Komplexen

Outer-Sphere-CT-Interactions between an Organic π -Radical Dication and Main-Group Hexahalogenate Complexes

Robert Weiss* und Andreas M. H. Grimmeiss

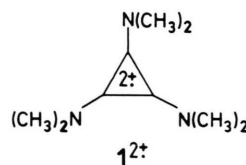
Institut für Organische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Z. Naturforsch. **44b**, 1447–1450 (1989); eingegangen am 15. Juni 1989

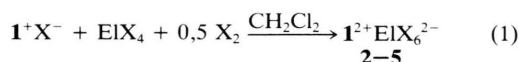
OSCT-Interaction, Stable Radicalcation, Hexahalogenostannates, Hexahalogenotellurates

1:1-Electrolytes of the type $[\text{tris(dimethylamino)cyclopropendylium}]^{2+}\text{ElX}_6^{2-}$ have been synthesized for the first time (El = Sn, Te; X = Cl, Br). Analysis of their UV spectra points to a novel OSCT-interaction within these ion pairs in which the complex anion acts as the donor. With 48-electron systems as SnX_6^{2-} the bromo complex is the better donor than the chloro complex whereas with 50-electron systems TeX_6^{2-} the reverse behaviour is observed. These contrasting tendencies can be explained by a simple MO model, according to which SnX_6^{2-} anions interact with the organic acceptor via a HOMO of t_{1u} symmetry, whereas anions of the type TeX_6^{2-} employ their a_{1g} -HOMO.

Outer-sphere-CT-(OSCT)-Prozesse und -Komplexe repräsentieren eine wenig untersuchte Klasse von Donor-Akzeptorwechselwirkungen zwischen koordinativ gesättigten anorganischen Neutral- oder Ionenkomplexen. Diesbezügliche spektroskopische und strukturelle Untersuchungen wurden schwerpunktmäßig an *Übergangsmetallkomplexen* durchgeführt [1], jedoch existieren auch Beispiele für OSCT-Wechselwirkungen zwischen Komplexanionen von *Hauptgruppenelementen* in mixed-valence Salzen [2]. Wir berichten nachfolgend erstmals über OSCT-Wechselwirkungen zwischen einem *organischen π -System als Akzeptor und anorganischen Hauptgruppenelement-Hexahalogenat-Komplexen* ElX_6^{2-} als Donor (X = Cl, Br; El = Element der 4. oder 6. Hauptgruppe). Eine systematische Variation der Komplexanionen gestattet einen Einblick in die Abhängigkeit der Elektronenstruktur dieser „einfachen“ Anionen von Zentralatom und Halogenliganden.



Wir konnten nunmehr zeigen, daß sich dieses Radikaldikation auch als **1:1-Elektrolyt** stabilisieren läßt. Derartige Systeme lassen sich gemäß Gleichung (1) in hohen Ausbeuten (>80%) analysenrein als tiefgefärbte Salze erhalten (Chlor wurde in Form von SO_2Cl_2 eingesetzt).



	El	X
2	Sn	Cl
3	Sn	Br
4	Te	Cl
5	Te	Br

Ergebnisse und Diskussion

Als π -Akzeptor in Ionenpaaren eignet sich das Tris(dimethylamino)cyclopropendylium-Radikaldikation $\mathbf{1}^{2+}$ [3], welches wir in früheren Arbeiten [4] in Form stabiler **1:2-Elektrolyte** $\mathbf{1}^{2+}2\text{A}^-$ ($\text{A}^- = \text{SbCl}_6^-/\text{BF}_4^-$) präparativ zugänglich gemacht hatten.

Die IR-Daten der Salze **2** bis **5** sind hinsichtlich der organischen Komponente identisch mit denen der früher synthetisierten 1:2-Elektrolyte. Eine Selbstassoziation der Radikaldikationen kann man daher ausschließen. Die Gegenionen lassen sich durch deren spezifische FIR- oder UV/VIS-Absorptionen (vgl. Tab.) nachweisen: Die charakteristischen Anionen-UV-Absorptionen sind bei **3–5** in Übereinstimmung mit der Literatur [5], bei **2** außerhalb des Meßbereiches. Das FIR-Spektrum von **2** beweist okta-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Weiss.

edrisches SnCl_6^{2-} [6] (zwei F_{1u} -Schwingungen bei 302 und 159 cm^{-1}).

Da sich die Salze **2–5** in Lösung zersetzen (s. u.), konnten UV-Spektren (Tabelle) nur in diffuser Reflexion aufgenommen werden.

Tab. UV/VIS-Spektroskopische Daten^a der Salze **2** bis **5**.

1^{2+}ElX_6^{2-}	ElX_6^{2-}	λ_{max} [nm]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{OSCT}^b}$ [nm]
2	SnCl_6^{2-}	474, 520	–
3	SnBr_6^{2-}	358, 508	585
4	TeCl_6^{2-}	340, 398, 488, 530	700
5	TeBr_6^{2-}	356, 380, 404, 488, 505	595

^a Diffuse Reflexion; ^b $\lambda_{\text{max}}^{\text{OSCT}}$ wurde über die 2. Ableitung der Extinktion nach der Wellenlänge bestimmt (Derivativspektren 2. Ordnung) [7].

Bemerkenswerterweise besitzen die Salze **3–5** eine zusätzliche breite UV/VIS-Bande als längstwellige Absorption, die nicht den ionischen Komponenten selber, sondern deren *interionischen* Wechselwirkungen zuzuordnen ist. Diese Bande kann in erster Näherung als Elektronenanregung vom höchsten besetzten Anionorbital (HOMO) zum halbbesetzten SOMO des Radikaldikations [3] interpretiert werden.

Die obersten besetzten Anionorbitale, die bei $48e^-$ -Systemen wie SnX_6^{2-} als Startorbitale für diesen UV-Übergang in Frage kämen, gehören den $t_{1u'}$, $t_{2u'}$, $t_{1g'}$ und $t_{2g'}$ -Sätzen an [5, 8]. Alle diese Orbitale

sind durch überwiegende Beiträge ligandseitiger p -Orbitale geprägt. Der Wechsel der Halogen-Basisfunktionen von $4p$ (SnCl_6^{2-}) zu $5p$ (SnBr_6^{2-}) führt deshalb zu energetisch höherliegenden Anionen-HOMOs in letzterem Fall. Ein dem t_{1u} -Satz entnommenes Anionorbital besitzt die geeignete Symmetrie, um in einem interionischen UV-Übergang als Startorbital zu dienen, wenn man gemäß Abb. 1 eine kofaciale Anordnung des planaren Radikaldikations mit einer Oktaederfläche des Dianions annimmt. Solch eine Anordnung ist für die geometrisch direkt vergleichbaren 1:1-Elektrolyte 1^+SbCl_6^- und 1^+SbBr_6^- bewiesen [9].

Eine solche CT-Wechselwirkung eines koordinativ gesättigten Komplexanions mit einem Akzeptor in 2. Sphäre ist als Outer-sphere-CT-Wechselwirkung (OSCT) zu klassifizieren [1].

Ein Vergleich der UV-Spektren von **2** und **3** zeigt, daß nur **3** eine derartige OSCT-Bande im sichtbaren Bereich aufweist, während diese bei **2** allenfalls hypsochrom verschoben und durch die UV-Bande des Radikaldikations überdeckt sein könnte. SnBr_6^{2-} stellt also einen *besseren* Donor als SnCl_6^{2-} dar. Dies ist im Einklang mit der erwarteten energetischen Destabilisierung des oben erwähnten t_{1u} -Startorbitals beim Übergang vom leichteren zum schwereren Halogen in SnX_6^{2-} .

Ersetzt man formal das Zentralatom in diesen Anionen durch ein Element der 6. Hauptgruppe, so erhält man ein $50e^-$ -System mit einem a_{1g}^* -Orbital als HOMO. Dieses Orbital ist als das MO-Äquivalent des „Inert pairs“ aufzufassen [10]. Bei symmetrie-

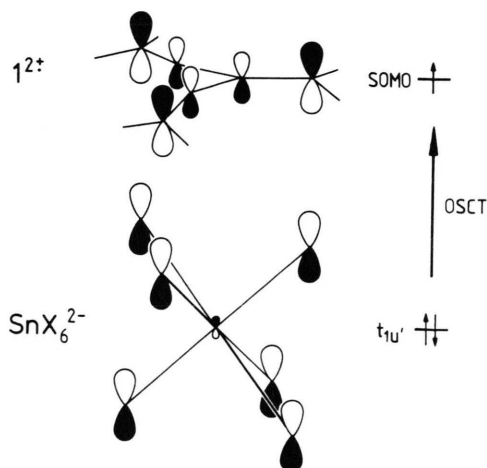


Abb. 1. Elektronenanregung in den Salzen **2** und **3** vom Anionorbital $t_{1u'}$ zum SOMO des Radikaldikations.

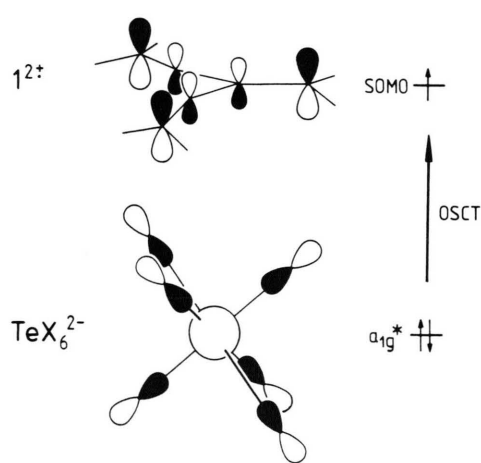


Abb. 2. Elektronenanregung in den Salzen **4** und **5** vom Anion-HOMO a_{1g}^* zum SOMO des Radikaldikations.

gerechter kofacialer Anordnung der ionischen Komponenten ist auch dieses Orbital als Startorbital für einen OSCT-Übergang gemäß Abb. 2 geeignet.

Die in diffuser Reflexion gemessenen UV-Spektren des Hexachlorotellurats **4** und des Hexabromotellurats **5** sind als Überlagerung der Banden von Dianion, Radikaldikation und einer solchen OSCT-Bande zu verstehen. Es zeigt sich, daß die OSCT-Bande bei **5** (595 nm) gegenüber **4** (700 nm) zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben ist. Demnach stellt TeBr_6^{2-} also einen *schlechteren* Donor als TeCl_6^{2-} dar, im krassen Gegensatz zu den analogen Zinnverbindungen. Der Grund hierfür dürfte in der von Chlor zu Brom abnehmenden Element-Halogen- σ -Bindungsenergie liegen. Mit dieser nimmt auch die σ - σ^* -Orbitalenergie-Aufspaltung ab, so daß in TeBr_6^{2-} ein gegenüber TeCl_6^{2-} energetisch *tieferliegendes* antibindendes a_{1g}^* -Donororbital erwartet werden kann. Im Einklang damit ist auch die lange bekannte Stabilitätszunahme innerhalb der Reihe von „Inert pair“-Anionen ElX_6^{2-} (El = Se, Te, Po) beim Übergang von X=F zu X=I [11].

Alle vorstehend diskutierten Wechselwirkungstypen sind im Prinzip auch für andere als die oben zugrunde gelegte kofaciale Orientierung der Ionen zueinander realisierbar. So könnte zum Beispiel die Donorfunktion des Anions auch über Oktaederecken und -kanten vermittelt werden, wovon aber die grundsätzlichen Überlegungen nicht berührt würden.

In polaren Solventien gelöst, zersetzen sich die Salze **2–5** rasch, da über Dissoziationsgleichgewichte freie Halogenidionen auftreten, die durch $\mathbf{1}^{2+}$ oxidiert werden. Bedingt durch dieses Verhalten konnten bisher keine Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse oder ESR-Spektren in Lösung erhalten werden.

Chlor und Brom alleine können $\mathbf{1}^+$ nicht oxidieren. Das in Reaktion (1) intermediär gebildete Anion ElX_5^- fängt als Lewissäure das während der Redoxreaktion formal auftretende Halogenidion irreversibel unter Bildung eines extrem schwerlöslichen Radikaldikationsalzes ab. Dabei stellt die Gitterenergie im Sinne einer thermodynamischen Falle wohl eine erhebliche Triebkraft für die Bildung der Salze **2** bis **5** dar. In Salzen des Typs $\mathbf{1}^{2+}\text{ElX}_6^{2-}$ ist als stabilisierender Faktor zusätzlich auch eine Dreielektronen-Wechselwirkung des halbbesetzten Dikationorbitals mit den symmetriergerechten besetzten Anionorbitalen t_{1u} bzw. a_{1g}^* denkbar (Abb. 3).

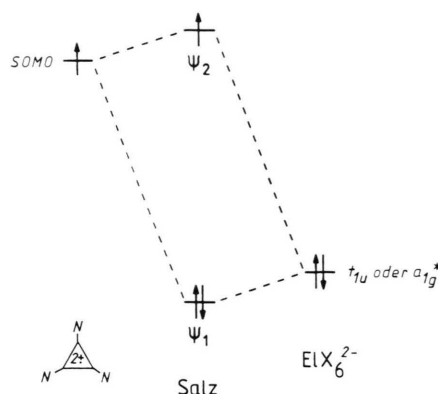


Abb. 3. MO-Schema einer möglichen stabilisierenden Dreielektronen-Wechselwirkung in Salzen des Typs $\mathbf{1}^{2+}\text{ElX}_6^{2-}$.

Ein solcher Grundzustands-CT würde zu zwei neuen Orbitalen ψ_1 und ψ_2 führen, die sich über das gesamte Ionenpaar erstrecken. Der farbgebende UV-Übergang würde sich dann zwischen ψ_1 und ψ_2 vollziehen und besäße weitgehend OSCT-Charakter. In solch einem Radikalsalz wäre der Spin über Kation und Anion delokalisiert. Auf mögliche magnetische Phänomene solcher CT-Komplexe unter Beteiligung planarer organischer Spinsysteme sei nur hingewiesen [12].

Radikaldikationsalze wie $\mathbf{1}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ [4], die sich in trockenen polaren und aprotischen Lösungsmitteln wie CH_3CN unzersetzt lösen, lassen sich sicher auch präparativ einsetzen. So können diese Salze mit einem reversiblen Redoxpotential von +1,5 V (vs. SCE) [13] wie Tris(bromaryl)amin-Radikalkationsalze [14] als starke organische Einelektronenoxidantien (oder als Mediatoren bei elektrochemischen Oxidationen) von Interesse sein.

Experimenteller Teil

UV: Perkin Elmer 320. – FIR: Perkin Elmer 1800. – IR: Beckman Accu Lab A3 (s = stark, m = mittel, w = schwach).

Allg. Vorschrift: Zu einer Lösung bzw. Suspension von 2 mmol ElX_4 und 0,15 ml SO_2Cl_2 (1,85 mmol) bzw. 0,10 ml Brom (2 mmol) in 10 ml abs. CH_2Cl_2 wird unter Rühren langsam eine Lösung von 2 mmol $\mathbf{1}^+\text{Cl}^-$ in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach einigen Stunden wird filtriert, mit CH_2Cl_2 nachgewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet (alle Arbeiten unter Reinstickstoff).

Tris(dimethylamino)cyclopropendylium-hexachlorostannat(IV) (**2**)

Ausbeute: 0,82 g (82%); rot gefärbt. — FIR(PE): 302 (s), 159 (s) [cm⁻¹].

Elementaranalyse C₉H₁₈N₃Cl₆Sn (MG 499,67)

Ber. C 21,63 H 3,63 N 8,41,

Gef. C 21,56 H 3,60 N 8,41.

Tris(dimethylamino)cyclopropendylium-hexabromostannat(IV) (**3**)

Ausbeute: 0,96 g (81%); rotbraun gefärbt.

Elementaranalyse C₉H₁₈N₃Br₆Sn (MG 766,41)

Ber. C 14,11 H 2,37 N 5,48,

Gef. C 14,18 H 2,40 N 5,58.

Tris(dimethylamino)cyclopropendylium-hexachlorotellurat(IV) (**4**)

Ausbeute: 0,90 g (89%); tiefbraun gefärbt.

Elementaranalyse C₉H₁₈N₃Cl₆Te (MG 508,58)

Ber. C 21,26 H 3,57 N 8,26,

Gef. C 21,28 H 3,55 N 8,14.

Tris(dimethylamino)cyclopropendylium-hexabromotellurat(IV) (**5**)

Ausbeute: 1,41 g (91%); tiefbraun gefärbt.

Elementaranalyse C₉H₁₈N₃Br₆Te (MG 775,32)

Ber. C 13,94 H 2,34 N 5,42,

Gef. C 13,54 H 2,27 N 5,26.

2–5: IR (KBr): 2960 w, 1650 m, 1560 s, 1400 s, 1225 m, 1035 m, 790 m [cm⁻¹].

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. D. K. Breiter, Universität Erlangen-Nürnberg, für die Hilfe bei der Aufnahme der UV-Spektren.

- [1] V. Balzani, N. Sabbatini und F. Scandola, *Chem. Rev.* **86**, 319 (1986).
- [2] P. Day in D. B. Brown (Herausg.): *Mixed-Valence Compounds*, S. 3, Reidel, Dordrecht (1980).
- [3] F. Gerson, G. Plattner und Z. Yoshida, *Mol. Phys.* **21**, 1027 (1971).
- [4] R. Weiss, *Habilitationsschrift*, Universität München (1977); R. Weiss und K. Schlöter, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3491.
- [5] R. A. Walton, R. W. Mathews und C. K. Jorgensen, *Inorg. Chim. Acta* **1**, 355 (1967); D. A. Couch, C. J. Wilkins, G. R. Rossmann und H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 307 (1970).
- [6] D. M. Adams und D. M. Morries, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1669.
- [7] A. T. Giese und C. S. Freude, *Appl. Spectrosc.* **9**, 78 (1955); G. Talsky, J. Dostal und O. Haubensack, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **311**, 446 (1982).
- [8] K. F. Purcell und J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, S. 182, Holt-Saunders, Japan (1985).
- [9] R. Weiss, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 3295; G.-E. Miess, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg (1986); V. Jesch, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg (1988); F. Knoch, *unveröffentlichte Strukturanalysen*, Universität Erlangen-Nürnberg (1988).
- [10] T. B. Brill, Z. Z. Hugus und A. F. Schreiner, *J. Phys. Chem.* **74**, 2999 (1970).
- [11] K. W. Bagnall, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, S. 950, Pergamon Press, Oxford (1975).
- [12] J. S. Miller, A. J. Epstein und W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **88**, 201 (1988).
- [13] R. W. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **8**, 589 (1976).
- [14] W. Schmidt und E. Steckhan, *Chem. Ber.* **113**, 577 (1980).