

Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 27 [1, 2]

Darstellung von Semichinon-Ionenpaaren durch Reduktion von Chinonen mit Tetraalkylammonium-boranat in aprotischen Lösungen: 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion

Electron Transfer and Ion Pairing, 27 [1, 2]

Preparation of Semiquinone Ion Pairs by Reduction of Quinones Using Tetraalkylammonium Boranate in Aprotic Salt Solutions: 1,10-Phenanthrolin-5,6-dione

H. Bock* und P. Hänel[†]

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang,
D-W-6000 Frankfurt am Main 50

[†] Chemetall GmbH, Reuterweg 14, D-W-6000 Frankfurt/Main 1

Z. Naturforsch. **47b**, 288–300 (1992); eingegangen am 18. Juli 1991

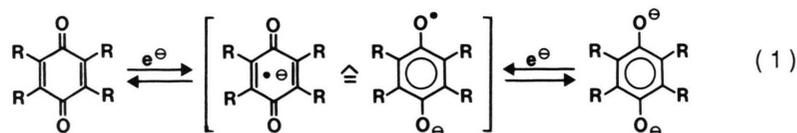
1,10-Phenanthrolin-5,6-dione, Reduction by $R_4N^{\oplus}BH_4^{\ominus}$,
Contact Ion Pairs, ESR/ENDOR Spectra

Ion pairs of 1,10-phenanthrolin-5,6-dione radical anion $[M \cdot^{\ominus}Me^{\oplus n}] \cdot^{\oplus(n-1)}$ with $Me^{\oplus n} = Mg^{\oplus 2}, Ca^{\oplus 2}, Sr^{\oplus 2}, Zn^{\oplus 2}, Cd^{\oplus 2}, Pb^{\oplus 2}$ and $La^{\oplus 3}$ are advantageously prepared in aprotic DMF solution containing appropriate metal salts $Me^{\oplus n}X^{\ominus}$ by using the 'mild' single-electron reducing agent tetra(*n*-butyl)ammonium-boranate $R_4N^{\oplus}BH_4^{\ominus}$. For comparison, the 'naked' radical anion with the largely interaction-free $[K^{\oplus}(2.2.2)\text{-cryptand}]^{\oplus}$ counter cation is chosen, which is formed on reduction with potassium in THF solution of (2.2.2)-cryptand. Addition of excess $Na^{\oplus}[B(C_6H_5)_4]^{\ominus}$ to the reduction solution only yields a solvent-separated ion pair $(M \cdot^{\ominus})_{DMF} \cdots (Na^{\oplus})_{DMF}$, whereas in the presence of multiply charged counter cations $Me^{\oplus n}$ the respective contact ion pair radical cations $[M \cdot^{\ominus}Me^{\oplus n}] \cdot^{\oplus(n-1)}$ are formed. Their *g* values decrease with increasing nuclear charge of $Me^{\oplus n}$ and their metal-*s*-spin densities increase with the effective counter cation charge $n^{\oplus}/r_{Me^{\oplus n}}$. The ESR/ENDOR data recorded suggest $Me^{\oplus n}$ complexation by the $\delta^{\ominus}OC-CO^{\delta^{\ominus}}$ chelate tongs and the ion pair stability, which is modified by the dielectric properties of the solvent used, may be rationalized by the Coulombic attraction between the radical anion $M \cdot^{\ominus}$ and the counter cations $Me^{\oplus n}$.

Literaturbekannte Methoden zur Erzeugung von Semichinon-Ionenpaaren

Die Darstellung von Semichinon-Radikalanionen durch Reduktion von Chinonen oder durch Oxidation der entsprechenden Hydrochinon-Dianionen und ihre Untersuchungen mit Hilfe der „statischen“ magnetischen Waage reichen bis in das Jahr 1938 zurück [3]. Die Einelektronentransfer-Reduktionen von Chinonen z. B. mit Ascorbinsäure, Dithionit, Zink oder Glucose [4] erfolg-

ten jedoch zunächst in stark polaren Lösungsmitteln wie Wasser, so daß eine Bildung von Radikal-Kontakt-Ionenpaaren entweder nicht oder nur an ESR-Linienbreiten-Effekten zu erkennen war [5]. Erst durch Untersuchungen in Ethern nach Reduktion mit Alkalimetallen oder deren Amalgamen gelang es, aus den Radikalanionen $M \cdot^{\ominus}$ und Gegenkationen Me^{\oplus} entstandene Kontakt-Ionenpaare durch charakteristische ESR-Hyperfeinaufspaltungen nachzuweisen [6].



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Bock.

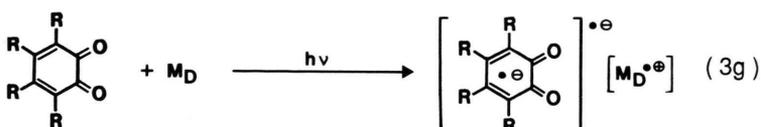
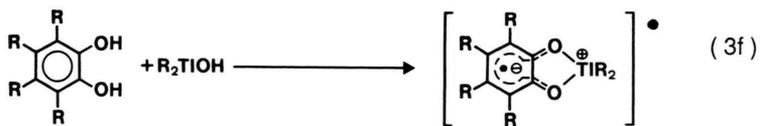
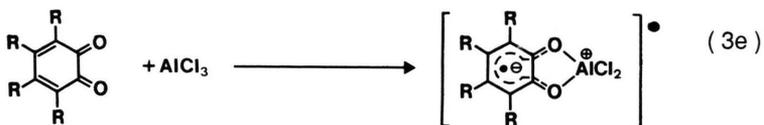
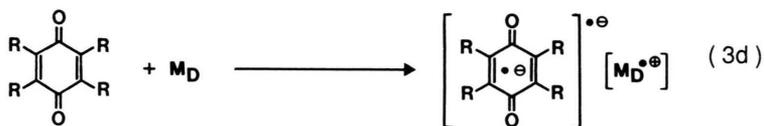
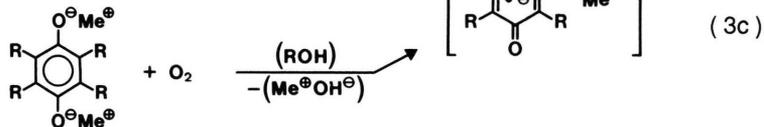
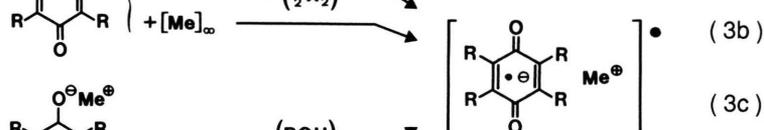
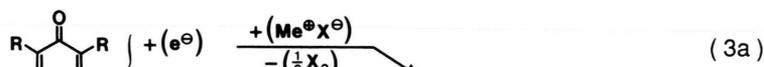
Allgemein ist die Bildung von (Kontakt)-Ionenpaaren sowohl von den Ladungen $Z_{1,2}$ des betreffenden Radikalanions und seines Gegenkations als auch von den Eigenschaften des verwendeten Lösungsmittels und insbesondere dessen Dielektrizitätskonstante ϵ abhängig. Mit Hilfe der Näherungsformel [7]:

$$r_{\min} = \frac{e^2 |Z_1 Z_2|}{2 \epsilon k T} = \frac{280 |Z_1 Z_2|}{\epsilon} \quad (2)$$

läßt sich ein minimaler Abstand r_{\min} abschätzen, innerhalb dessen entgegengesetzt geladene Ionen ein neutrales Ionenpaar bilden sollten. Wie ersichtlich steigt r_{\min} mit abnehmender Dielektrizitätskonstante rasch an und in stark polaren Lösungs-

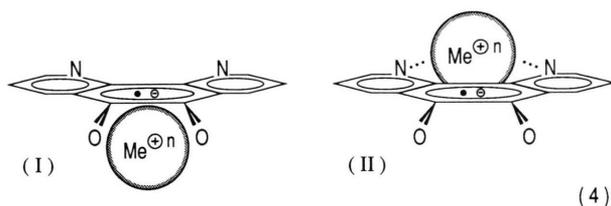
mitteln wie DMF ($\epsilon = 37,5$), HMPTA ($\epsilon = 29,6$) oder Methanol ($\epsilon = 32,7$) bleibt daher die Bildung von Ionenpaaren auf höher geladene Ionen begrenzt ($2: Z_1, Z_2 > 1$). Andererseits wird die für eine Ionenpaar-Bildung vorteilhafte Verwendung von Lösungsmittel mit relativ niedriger Dielektrizitätskonstante wie THF ($\epsilon = 7,2$), Diethylether ($\epsilon = 4,3$) oder Dioxan ($\epsilon = 2,2$) häufig dadurch eingeschränkt, daß in ihnen die Löslichkeit zahlreicher Radikalanionen-Komplexe gering und die lösungsmittelabhängige Disproportionierungs-Konstante des beteiligten Radikalanions zu Neutramolekül und Dianion [8] groß ist.

Trotz dieser und anderer Einschränkungen gelingt die Erzeugung von Semichinon-Ionenpaaren mit einem umfangreichen Arsenal verschiedenartiger Redox-Umsetzungen, z. B.



Die ausgewählten Beispiele (3) umfassen: (a) die kathodische Reduktion von Chinonen in Gegenwart von Leitsalzen $\text{Me}^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ [9] (b) den Einelektronentransfer von Alkalimetallen oder ihrer Amalgamen [10] sowie (c) die Oxidation von Hydrochinon-Dianionen mit Luftsauerstoff in alkalischen Lösungen [5 a, b, 11] (d) Redox-Reaktionen mit löslichen Elektronendonator-Molekülen M_D wie Tetrakis(dimethylamino)ethen ($E^{\text{Red}} = -0,60 \text{ V vs. SCE}$) [12] oder Hydrochinon-Dianionen [13], (e) Umsetzungen von Chinonen mit Metallchloriden wie AlCl_3 [14] oder (f) von Catecholen mit Organometalhydroxiden wie R_2TIOH [15] sowie (g) durch photochemisch induzierten Elektronentransfer von geeigneten Donator-Molekülen M_D [16].

Hier soll als neuartiges und vorteilhaftes Reduktionsmittel zur Erzeugung von Semichinon-Ionenpaaren in aprotischen Salz-Lösungen Tetra(*n*-butyl)ammonium-boranat vorgestellt und seine Anwendungsbreite an 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion illustriert werden, welches zwei verschiedenartige Chelat-Zangen aufweist:

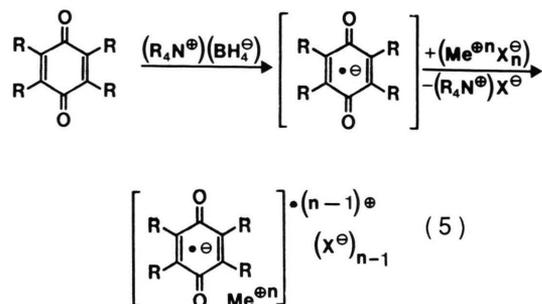


Mit ESR/ENDOR-Meßtechniken gelingt es, Radikal-Kontaktionenpaare $[\text{M} \cdot^{\ominus}\text{Me}^{\oplus n}] \cdot (n-1)^{\oplus}$ vom Typ I mit $\text{Me}^{\oplus n} = \text{Na}^{\oplus}, \text{Mg}^{\oplus\oplus}, \text{Ca}^{\oplus\oplus}, \text{Sr}^{\oplus\oplus}, \text{Zn}^{\oplus\oplus}, \text{Cd}^{\oplus\oplus}, \text{Pb}^{\oplus\oplus}$ und $\text{La}^{\oplus\oplus\oplus}$ nachzuweisen und zu charakterisieren.

Die Reduktion mit $\text{R}_4\text{N}^{\oplus}\text{BH}_4^{\ominus}$ und ihre Anwendungsbreite

Im Vergleich zu den zahlreichen literaturbekannten Reduktionsmethoden für Chinone (vgl. (3) sowie [4–16]) bietet die – hier erstmals beschriebene – Umsetzung mit Tetra(*n*-butyl)ammonium-boranat zahlreiche Vorteile und ermöglicht insbesondere, in Lösung unter aprotischen Bedingungen auch Semichinon-Ionenpaare mit

mehrfach geladenen Gegenkationen $\text{Me}^{\oplus n}$ herzustellen:



Folgende Vorteile seien hervorgehoben:

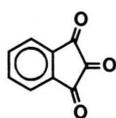
Tetra(*n*-butyl)ammonium-boranat $\text{R}_4\text{N}^{\oplus}\text{BH}_4^{\ominus}$ ist in aprotischen Lösungsmitteln wie DMF, DME oder Methylchlorid leicht löslich, so daß auch bei beschränkter Löslichkeit des zu reduzierenden Substrats oder der entstehenden Radikal-Ionenpaare und auch bei tiefen Temperaturen bis 240 K meist Reduktion erfolgt.

Die Umsetzung ist einfach durchführbar und eignet sich insbesondere für orientierende Testreihen, da gegebenenfalls auf eine Probenbereitung im Vakuum verzichtet und die Konzentration der einzelnen Reaktionspartner durch Nachdosieren aus Pasteurpipetten eingestellt werden kann.

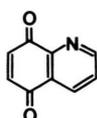
Nach CV-Messungen in DMF unter aprotischen Bedingungen ($c_{\text{H}^{\oplus}} < 1 \text{ ppm}$) erfolgt die BH_4^{\ominus} -Oxidation völlig irreversibel [17]. Vergleich mit den CV-Daten unter gleichen Bedingungen noch reduzierbarer Verbindungen erlaubt, ein – vermutlich durch H^{\ominus} bedingtes – Reduktionspotential von etwa $-0,6 \text{ V}$ bis $-0,7 \text{ V vs. SCE}$ abzuschätzen, welches für zahlreiche Chinone ausreicht [18].

Die Radikalanion-Erzeugung in DMF verläuft vergleichbar rasch wie die mit dem bewährten Redox-System Kalium/(2.2.2)-Kryptand/THF und der bei den untersuchten Chinonen selektive Einelektronentransfer erfolgt ohne erkennbare Nebenreaktionen.

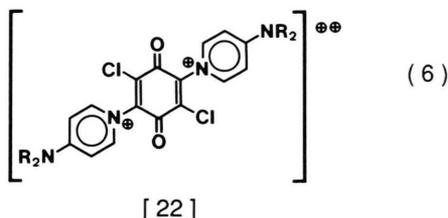
Außer für das hier vorgestellte 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion konnte ein Einelektronentransfer vom Boranat-Anion [19] auch für folgende Verbindungen durch ESR/ENDOR-Charakterisierung ihrer jeweils gebildeten Radikalanionen nachgewiesen werden:



[20]



[21]



[22]

(6)

Die $(R_4N^{\oplus}BH_4^{\ominus})$ -Reduktion Radikalanion-fähiger Moleküle in DMF-Salzlösungen ist insbesondere geeignet, Radikal-Ionenpaare mit mehrfach positiven Gegenkationen zu erzeugen (5); die $(Me^{\oplus n}X_n^{\ominus})$ -Zusätze können weitgehend variiert werden – z. B. $Me^{\oplus n}$ von Na^{\oplus} über $Mg^{\oplus 2}$, $Zn^{\oplus 2}$ und $Pb^{\oplus 2}$ bis hin zu $La^{\oplus 3}$ – und die ESR-Signale der paramagnetischen Lösungen lassen sich meist zur Aufnahme von ENDOR-Spektren sättigen.

Insgesamt besteht die $(R_4N^{\oplus}BH_4^{\ominus})$ -Reduktion (5) von Chinonen in aprotischen DMF-Lösungen durch ihre einfache Durchführbarkeit, den selektiven Eielektronen-Transfer und vor allem durch die Möglichkeit, mit geeigneten Salzzusätzen auch Radikal-Ionenpaare mit mehrfach positiven Gegenkationen $Me^{\oplus n}$ darstellen zu können.

ENDOR-Spektrum (Abb. 1: C) weitgehend überein; die Vorzeichen der 1H -Kopplungen werden durch GENERAL TRIPLE-Experimente (Abb. 1: D und E) bestimmt. Mit den ESR/ENDOR-Daten (7) läßt sich das ESR-Spektrum zufriedenstellend simulieren (Abb. 1: B).

Zur ESR-Spektrenzuordnung werden HMO/McLachlan-Rechnungen (Abb. 2) herangezogen, in denen das N-Coulombintegral h_N für die nachfolgende Diskussion der Ionenpaare des 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion-Radikalanions zwischen 0,2 und 2 variiert wird. Erwartungsgemäß [24] werden charakteristische Änderungen der 1H -Kopplungen vorausgesagt, deren Vergleich für $h_N = 0,6$ (Abb. 2: ---) mit den experimentell ermittelten Konstanten

$a_{N,\mu}$ (mT)	a_{H2}	a_{H3}	a_{H4}	a_N	
ESR	-0,11	+0,01	-0,15	0,056	(7)
ENDOR	-0,112	+0,012	-0,154	0,067	
ber. ($h_N = 0,6$)	(-)0,09	(+)0,08	(-)0,10	($q_N^{\pi} = 0,006$)	

1,10-Phenanthrolin-5,6-dion-Radikalanion

An 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion sind umfangreiche elektrochemische Messungen durchgeführt worden [23]. In wäßriger DMSO-Lösung erfolgt bei $E^{Red} = -0,2$ V vs. SCE ($p_H = 7$) Zweielektronen-Übertragung unter Protonierung zum entsprechenden 5,6-Dihydrochinon-Derivat [23 b]. Zusatz löslicher Metallsalze führt zu Potentialänderungen, welche Komplex-Bildung belegen [23 a]. Demgegenüber werden in Acetonitril 2 reversible Reduktionsstufen bei $-0,45$ V und $-1,25$ V vs. SCE beobachtet [23]. ESR/ENDOR spektroskopische Untersuchungen sind nur für das Radikalanion des als Arzneimittel verwendeten isomeren 4,7-Phenanthrolin-5,6-dions bekannt [2].

Bei Reduktion von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion z. B. mit Kalium/(2.2.2)-Kryptand schlägt die gelbe Farbe seiner THF-Lösung sofort in das kräftige Violett des Radikalanions um, dessen ESR-Spektrum (Abb. 1: A) eine charakteristische Hyperfeinaufspaltung zeigt. Die hieraus ablesbaren Kopplungskonstanten (7) stimmen mit denen aus dem

zu zufriedenstellender Übereinstimmung führt. Wie ersichtlich besitzen die beiden großen Protonenkopplungen gleiches Vorzeichen, welches aufgrund des negativen Q-Faktors $Q_H = -2,3$ mT in der McConnell-Beziehung $a_H = q^{\pi} \cdot Q_H$ [25] und der, aus den HMO/McLachlan-Rechnungen (Abb. 2) folgenden größten positiven Spindichten an den Zentren 2 und 4 negativ zugeordnet wird (7). Dementsprechend wird der kleineren Protonenkopplung von 0,012 mT aufgrund der negativ berechneten Spindichte am Zentrum 3 ein positives Vorzeichen zugewiesen. Das Vorzeichen der Stickstoffkopplung, deren Absolutwert 0,067 mT beträgt, läßt sich mit Hilfe der Karplus/Fraenkel-Beziehung, $a_{N,\mu} = Q_N \cdot q^{\pi} + Q_{CN}(q_v^{\pi} + q_v^{\sigma})$ [26] wie folgt eingrenzen: Ausgehend von der berechneten N-Spindichte $q^{\pi} = +0,006$ (7) und von $Q_N = +2,3$ mT [26] sowie den unterschiedlichen Literaturwer-

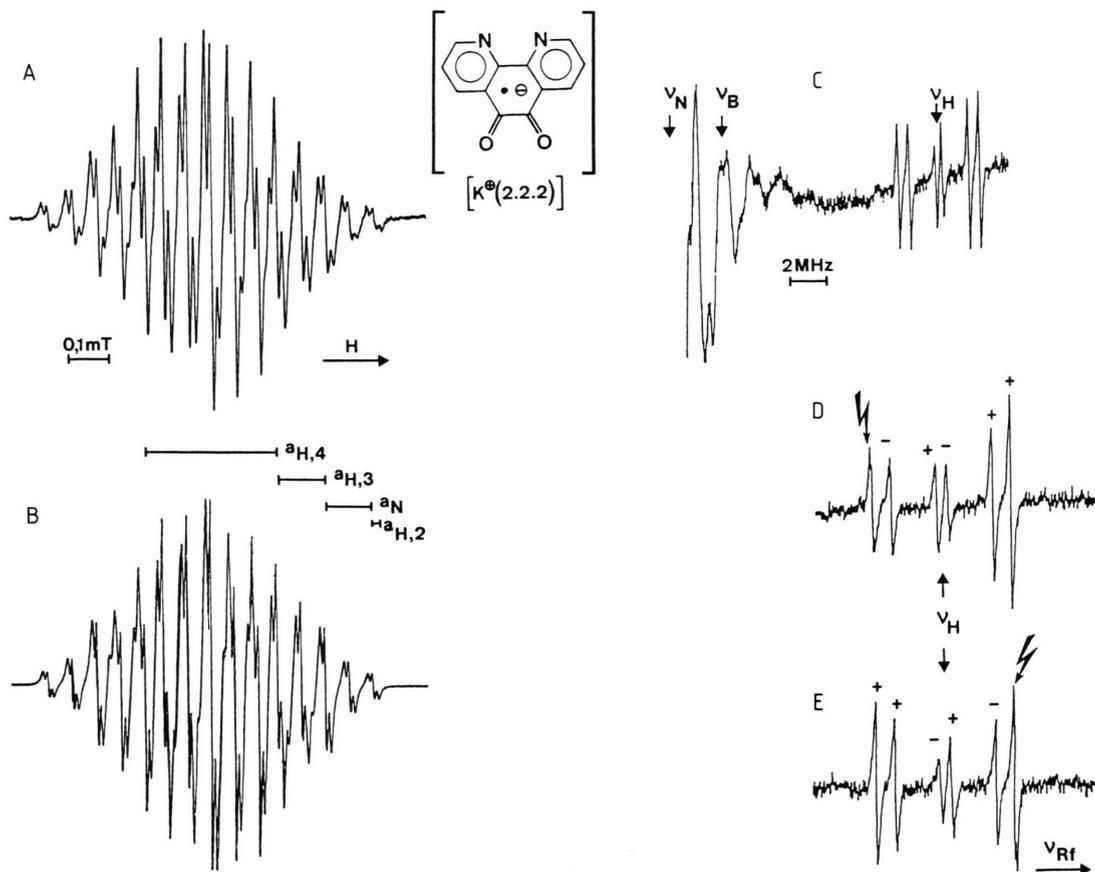


Abb. 1. Radikalanion von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion in THF, erzeugt durch Reduktion mit Kalium/(2.2.2)-Kryptand: (A) ESR-Spektrum bei 295 K und (B) seine Computersimulation mit einer Linienbreite von 0,0075 mT; (C) ENDOR-Spektrum zwischen 1,3 und 18,3 MHz bei 240 K sowie GENERAL TRIPLE-Experimente mit den Pumpfrequenzen 12,456 MHz (D) und 16,773 MHz (E).

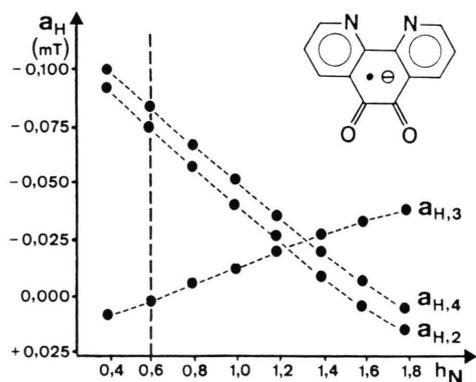


Abb. 2. HMO/McLachlan-Rechnungen für die Protonenkopplungen a_H des Radikalanions von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion mit den Parametern $k_{CC} = k_{CN} = 1,0$; $k_{CO} = 1,3$; $h_o = 1,6$; $Q = -2,3$ mT und $\lambda = 1,2$ unter Variation des Coulomb-Integrals h_N von 0,2 bis 2 (---: $h_N = 0,6$; vgl. Text).

ten für $|Q_{CN}|$ zwischen +0,9 mT und -0,7 mT [26] werden als Extremwerte +0,094 mT und -0,076 mT erhalten, welche betragsmäßig mit der experimentellen Stickstoff-Kopplung $a_N = 0,06$ mT (7) befriedigend übereinstimmen, ihr Vorzeichen jedoch offenlassen.

Die relativ geringe Gesamtbreite des ESR-Spektrums (Abb. 1: A) von nur 0,82 mT zeigt, daß der größte Teil der Spindichte im Radikalanion von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion an „ESR-blinden“ Stellen lokalisiert ist: Nach der HMO/McLachlan-Rechnung sind dies die Kohlenstoff-Zentren 5, 6, 11 und 12 und vor allem die beiden Carbonyl-Sauerstoffe.

Ionenpaare von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion-Radikalanion mit ein- und mehrfach positiven Metallkationen

Die Erzeugung von Radikal-Ionenpaaren durch Reduktion mit Tetra(*n*-butyl)ammonium-boranat in aprotischen Lösungsmitteln relativ hoher Polarität unter Zusatz von Metallsalzen wird hier für 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion [27] vorgestellt, welches nach (4) den Metallkationen sowohl eine *ortho*-Chinon- wie eine 1,10-N,N'-Phenanthrolin-Chelatzange anbietet. Ausgehend von cyclovoltammetrisch bestimmten Komplexierungskonstanten in wäßriger DMSO-Lösung [23a] sowie aufgrund ihrer günstigen kernmagnetischen Eigenschaften werden für die ESR/ENDOR-Untersuchungen folgende Metallkationen ausgewählt:

Isotop	nat. Häufigkeit [%]	g_N	I_N
^{23}Na	100	1,48	1,5
^{25}Mg	10,1	-0,34	2,5
^{43}Ca	0,145	-0,38	3,5
^{67}Zn	4,11	0,35	2,5
^{87}Sr	7,0	-0,24	4,5
^{111}Cd	12,75	-1,18	0,5
^{113}Cd	12,26	-1,24	0,5
^{207}Pb	22,6	1,17	0,5
^{139}La	99,9	0,79	3,5

Mit den Salz-Zusätzen $\text{Na}^{\oplus}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^{-}$, $\text{Mg}^{\oplus\oplus}(\text{ClO}_4^{-})_2$, $\text{Ca}^{\oplus\oplus}(\text{ClO}_4^{-})_2$, $\text{Sr}^{\oplus\oplus}(\text{ClO}_4^{-})_2$, $\text{Zn}^{\oplus\oplus}(\text{Cl}^{-})_2$, $\text{Cd}^{\oplus\oplus}(\text{ClO}_4^{-})_2$, $\text{Pb}^{\oplus\oplus}(\text{ClO}_4^{-})_2$ und $\text{La}^{\oplus\oplus\oplus}(\text{ClO}_4^{-})_3$ in aprotischen DMF-Lösungen liefert die Reduktion von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion mit Tetra(*n*-butyl)ammonium-boranat folgende ESR/ENDOR-Ergebnisse:

Natrium-tetraphenylborat: Obwohl die natürliche Häufigkeit des ^{23}Na -Kerns 100% beträgt (8), sein Kernmoment g_N groß und sein Kernspin I_N relativ klein ist, kann dem registrierten ESR-Spektrum (Abb. 3) kein Hinweis auf eine ^{23}Na -Kopplung entnommen werden. Aus der, durch unaufgelöste kleine Kopplungen bedingten Linienverbreiterung sowie dem – wie bei anderen Semichinon-Ionenpaaren [2, 28] – auf 2,0047 erniedrigten g -Faktor kann bestenfalls auf eine schwache Ionen-Wechselwirkung geschlossen werden. Offensichtlich bildet das nur einfach positiv geladene Na^{\oplus} -Gegenkation im polaren Lösungsmittel DMF mit hoher

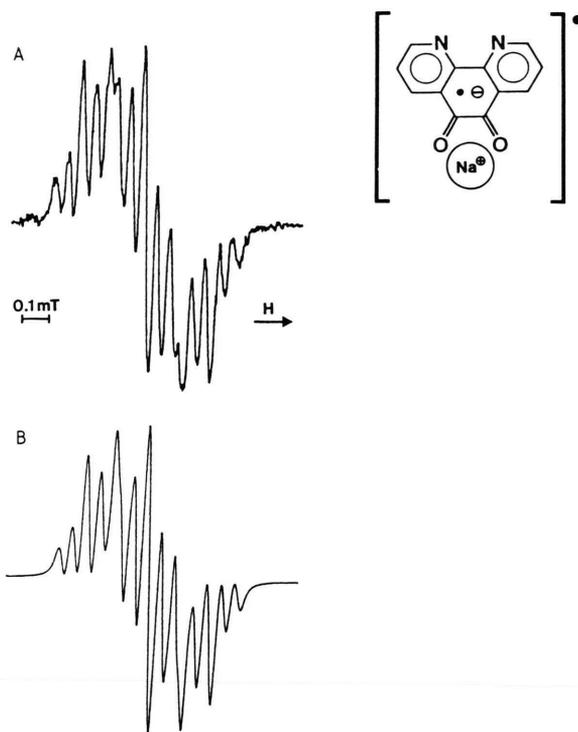


Abb. 3. ESR-Spektrum des durch Reduktion mit Tetra(*n*-butyl)ammonium-boranat in DMF-Lösung mit einem $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ -Überschuß bei 295 K erzeugten Radikal-anions von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (A) sowie seine Computersimulation mit einer Linienbreite von 0,0025 mT (B).

Dielektrizitätskonstante (vgl. (2)) bei Raumtemperatur lediglich ein solvens-getrenntes Assoziat.

Magnesium-, Calcium- und Strontium-perchlorat: Nach Reduktion von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion mit $\text{R}_4\text{N}^{\oplus}\text{BH}_4^{-}$ in DMF unter Zusatz von $\text{Mg}^{\oplus\oplus}$ -, $\text{Ca}^{\oplus\oplus}$ - oder $\text{Sr}^{\oplus\oplus}$ -perchlorat werden linienreiche ESR-Spektren registriert (vgl. Abb. 4: $\text{Mg}^{\oplus\oplus}$); lediglich mit $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ fällt ein tiefgrüner Niederschlag aus. Die aufgelösten ESR-Signalmuster sind bezüglich der ablesbaren Kopplungen (Tab. I) und der Gesamtbreiten dem des „freien“ Radikal-anions (Abb. 1) vergleichbar; die ENDOR-Spektren (vgl. Abb. 4: $\text{Ca}^{\oplus\oplus}$ und $\text{Sr}^{\oplus\oplus}$) weisen geringe Unterschiede der ^1H -Kopplungen aus (Tab. I). Im Falle des $\text{Mg}^{\oplus\oplus}$ -Ionenpaar-Radikalkationen $[\text{M}^{\oplus\oplus}\cdot\text{Mg}^{\oplus\oplus}]^{\oplus}$, welches nur bei Temperaturen < 270 K hinreichend beständig ist, gelingt es unter optimierten Aufnahmebedingungen

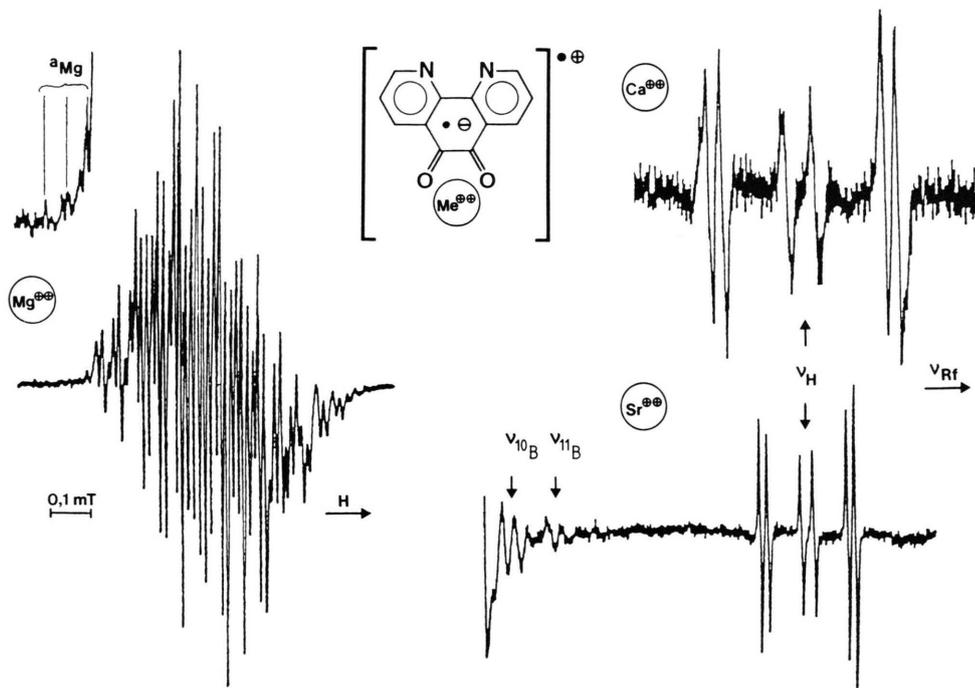


Abb. 4. ESR/ENDOR-Spektren der durch Reduktion von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion mit Tetra(*n*-butyl)ammoniumboranat in Gegenwart von Erdalkaliperchloraten erzeugten DMF-Lösungen: (Mg^{2+}) ESR Spektrum bei 260 K, teils mit 10-fach verstärktem Randbereich; (Ca^{2+}) ENDOR-Spektrum von 11 MHz bis 19 MHz bei 260 K sowie (Sr^{2+}) ENDOR-Spektrum von 0,3 MHz bis 20,3 MHz bei 260 K.

im 10-fach verstärkten Randbereich, die Hyperfeinaufspaltung des Magnesiumisotops ^{25}Mg (vgl. (8)) zu beobachten (Abb. 4: Mg^{2+}), deren Betrag $a_{\text{Mg}} = 0,09 \text{ mT}$ im Bereich von Literaturwerten [29] liegt, und so zusätzlich zu den geringfügig erniedrigten *g*-Faktoren (Tab. I) einen weiteren Hinweis auf die Bildung von Kontakt-Ionenpaaren $[\text{M} \cdot \ominus \text{Me}^{2+}] \cdot \oplus$ des 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion-Radikalanions mit Erdalkali-Gegenkationen liefert.

Hingewiesen sei darauf, daß die Tieffeld-ENDOR-Signale (Abb. 4: Sr^{2+}) nicht zugeordnet werden (vgl. auch Abb. 1: C): außer ^{14}N ($\nu_{\text{N}} = 1,076 \text{ MHz}$) oder ^{87}Sr ($\nu_{\text{Sr}} = 0,646 \text{ MHz}$) sind möglicherweise auch Aufspaltungen um die Bor-Larmorfrequenzen ($\nu_{11\text{B}} = 3,781 \text{ MHz}$; $\nu_{10\text{B}} = 1,601 \text{ MHz}$) – verursacht durch eine bei der BH_4^- -Reduktion entstehende unbekannte paramagnetische Spezies – in Betracht zu ziehen.

Zinkchlorid, Cadmium- und Blei(II)-perchlorat:
Bei der ($\text{R}_4\text{N}^{\oplus}\text{BH}_4^{\ominus}$)-Reduktion von 1,10-Phen-

anthrolin-5,6-dion in DMF unter Zusatz von ZnCl_2 , $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ oder $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ entstehen bei Raumtemperatur stabile Ionenpaar-Radikalkationen $[\text{M} \cdot \ominus \text{Me}^{2+}] \cdot \ominus$. Für $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$ oder Cd^{2+} können die ^1H -, ^{14}N - sowie die Metallkopplungen aus den hochaufgelösten ESR- (Abb. 5: A) oder teils aus den registrierbaren ENDOR-Spektren (Abb. 5: B) abgelesen werden. Im Gegensatz hierzu ist das ESR-Signalmuster des Pb^{2+} -Ionenpaares ungenügend strukturiert (Abb. 6: A), zeigt zusätzlich anisotrope Linienverbreiterung und läßt sich nicht sättigen, so daß die Kopplungskonstanten (Tab. I) über eine Spektrensimulation (Abb. 6: B) abgeschätzt werden müssen.

Versuche, Ionenpaare des 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion-Radikalanions mit zweifach positiv geladenen Gegenkationen wie Cd^{2+} im stärker solvatisierenden Lösungsmittel HMPTA nachzuweisen, scheitern: Die registrierten, ungenügend aufgelösten ESR-Signalmuster liefern keine Hinweise auf Metall-Kopplungen [2].

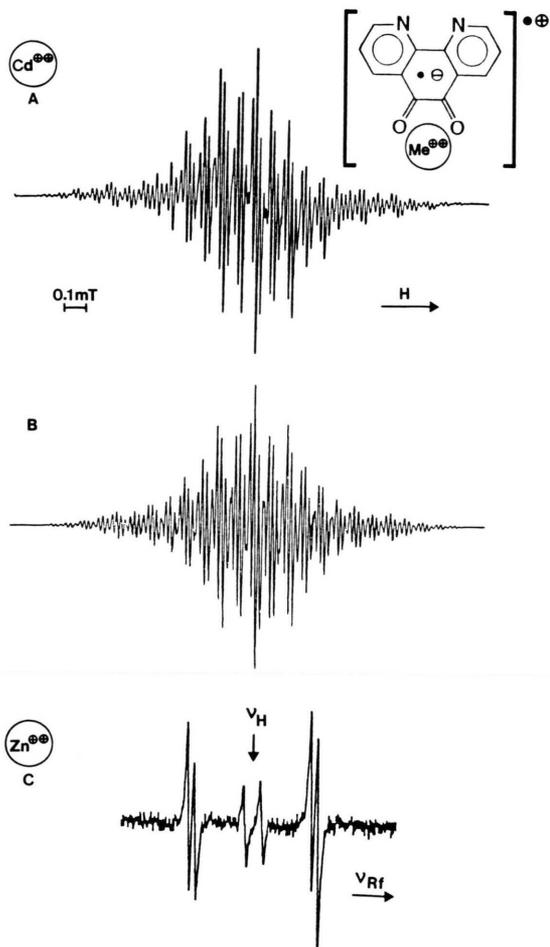


Abb. 5. Ionenpaar-Radikalkationen $[M^{\oplus} \cdot Me^{\oplus\oplus}]^{\oplus}$ des Radikalanions von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion, erzeugt durch $(R_4N^{\oplus}BH_4^{\ominus})$ -Reduktion in DMF unter Zusatz von $ZnCl_2$ oder $Cd(ClO_4)_2$ bei 295 K: (A) ESR-Spektrum des $Cd^{\oplus\oplus}$ -Kontaktionenpaares und (B) seine Simulation sowie (C) ENDOR-Spektrum zwischen 11 und 17 MHz des $Zn^{\oplus\oplus}$ -Komplexes.

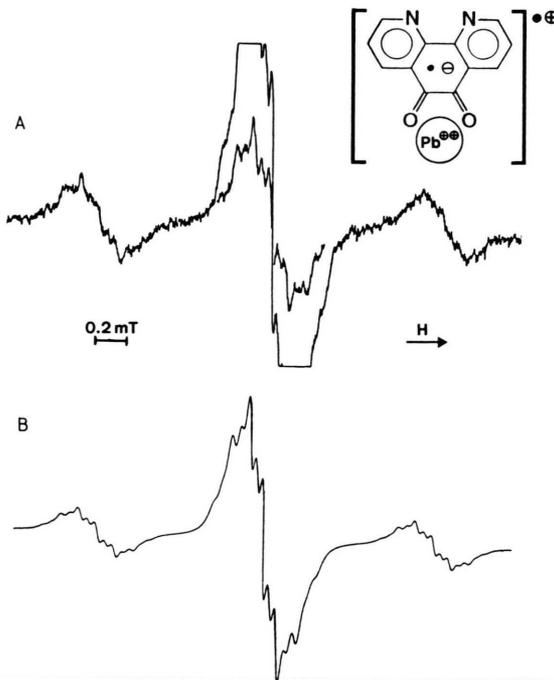


Abb. 6. ESR-Spektrum (A) des $Pb^{\oplus\oplus}$ -Ionenpaares von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion-Radikalanion erzeugt in $Pb(ClO_4)_2/DMF$ -Lösung durch Reduktion mit $R_4N^{\oplus}BH_4^{\ominus}$ bei 295 K, und (B) seine Simulation sowie (C) ENDOR-Spektrum zwischen 11 und 17 MHz des $Zn^{\oplus\oplus}$ -Komplexes.

Lanthan-perchlorat: Durch Reduktion von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion mit Tetra(*n*-butyl)ammonium-boranat in DMF unter Zugabe eines Überschusses von $La(ClO_4)_3$ gelingt es, ein paramagnetisches Kontakt-Ionenpaar mit einem dreifach positiv geladenen Gegenkation darzustellen. Das erheblich temperaturabhängige ESR-Spektrum (Abb. 7: A) ist bei Raumtemperatur zufriedenstel-

$Me^{\oplus n}$	g	$a_{Me^{\oplus n}}$	a_N	a_{H2}	a_{H3}	a_{H4}
$[K^{\oplus}/2.2.2.]$	2,0050	–	0,06	–0,110	+0,010	–0,151
Na^{\oplus}	2,0047	–	0,055	0,115	0,01	0,14
$Mg^{\oplus\oplus}$	2,0045	0,09	0,054	0,123	0,017	0,14
$Ca^{\oplus\oplus}$	2,0045	–	0,055	0,127	0,022	0,149
$Sr^{\oplus\oplus}$	2,0044	–	0,053	0,123	0,020	0,147
$Zn^{\oplus\oplus}$	2,0043	0,2	0,055	0,123	0,017	0,138
$Cd^{\oplus\oplus}$	2,0038	0,779	0,053	0,1185	0,016	0,135
$Pb^{\oplus\oplus}$	1,9985	2,42	0,055	0,12	0,015	0,13
$La^{\oplus\oplus\oplus}$	2,0033	0,2250	0,05	0,12	0,025	0,155

Tab. I. ESR/ENDOR-Daten (a_x in mT) des Radikalanions von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion in THF und seiner Ionenassoziate oder Kontakt-Ionenpaare in DMF.

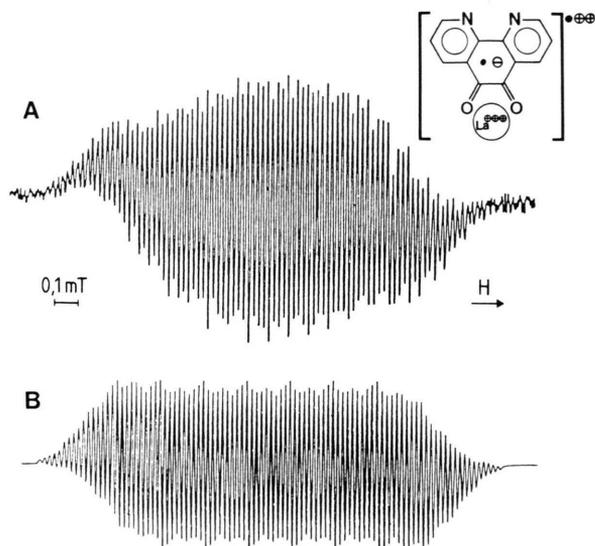


Abb. 7. ESR-Spektrum (A) des durch Reduktion mit Tetra(*n*-butyl)ammonium-boranat in DMF mit einem Überschuß von $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ bei 295 K erzeugten $\text{La}^{\oplus\oplus\oplus}$ -Kontakt-Ionenpaares von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion-Radikalanion und (B) Simulation mit den durch bestmögliche Anpassung ermittelten Kopplungskonstanten (Tab. I).

lend aufgelöst und zeigt das für eine dominierende ^{139}La -Kopplung (8: $I_{\text{La}} = 7/2$) zu erwartende Signalmuster (Abb. 7: B). Infolge der Temperaturabhängigkeit kann kein ENDOR-Spektrum registriert werden und die Kopplungskonstanten (Tab. I) müssen wegen der theoretischen Linienzahl von $8 \cdot 5 \cdot 3^3 = 1080$ durch Computersimulation angenähert werden.

Weitere Reduktionsversuche mit $\text{R}_4\text{N}^{\oplus}\text{BH}_4^{\ominus}$ in DMF unter Salz-Zusätzen von dreiwertigen Kationen wie $\text{Al}^{\oplus\oplus\oplus}$ oder $\text{Y}^{\oplus\oplus\oplus}$ führen unter sonst gleichen Umsetzungsbedingungen zwar zu Farbumschlägen der Reaktionslösungen von Gelb nach Grün, doch lassen sich ESR-spektroskopisch keine paramagnetischen Spezies nachweisen.

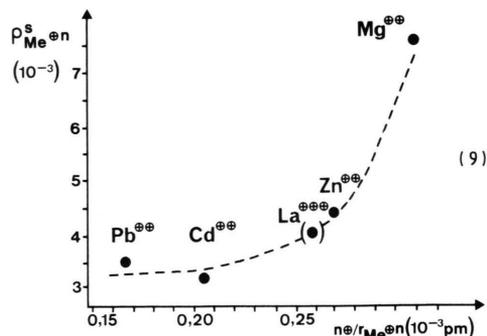
Vergleichende Diskussion der Ionenpaare von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion-Radikalanion

Die ESR/ENDOR-Daten des Radikalanions von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (in THF) mit $[\text{K}^{\oplus}(2.2.2)\text{-Kryptand}]^{\oplus}$ als weitgehend wechselwirkungsfreiem Gegenkation, seines „solvens-separierten“ Na_{DMF} -Ionenassoziates sowie der insge-

samt 7, ebenfalls durch Reduktion mit $\text{R}_4\text{N}^{\oplus}\text{BH}_4^{\ominus}$ in salzhaltigen DMF-Lösungen hergestellten Kontakt-Ionenpaar-Radikalkationen $[\text{M}^{\ominus} \cdot \text{Me}^{\oplus n}] \cdot (n-1)^{\oplus}$ faßt Tab. I zusammen.

Die ESR/ENDOR-Daten (Tab. I) belegen eindeutig, daß das Radikalanion von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion mit den Gegenkationen $\text{Mg}^{\oplus\oplus}$, $\text{Zn}^{\oplus\oplus}$, $\text{Cd}^{\oplus\oplus}$, $\text{Pb}^{\oplus\oplus}$ und $\text{La}^{\oplus\oplus\oplus}$ in DMF Kontakt-Ionenpaare bildet, da sich deren Kopplungskonstanten ESR-spektroskopisch bestimmen lassen. Die Nichtbeobachtbarkeit der ^{43}Ca - und ^{87}Sr -Kopplungen ist vermutlich auf die geringen Isotopen-Häufigkeiten von 0,145% und 7,02% (8) zurückzuführen. Aus den experimentellen Kopplungskonstanten $a_{\text{Me}^{\oplus n}}$ läßt sich mit der an Atomstrahlen bestimmten Metall-Hyperfeinaufspaltung $|Q_{\text{Me}^{\oplus n}}^{\text{ISO}}|$ nach $a_{\text{Me}^{\oplus n}}/|Q_{\text{Me}^{\oplus n}}^{\text{ISO}}| = \rho_{\text{Me}^{\oplus n}}$ die s-Spindichte $\rho_{\text{Me}^{\oplus n}}$ der Gegenkationen berechnen (Tab. II) [30].

Die Gegenkation-s-Spindichten betragen für die hier untersuchten Ionenpaare des 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion-Radikalanions (Tab. II) zwischen $3,2 \cdot 10^{-3}$ für $\text{Cd}^{\oplus\oplus}$ und $7,6 \cdot 10^{-3}$ für $\text{Mg}^{\oplus\oplus}$. Ihre Korrelation mit der effektiven Ionenladung $n^{\oplus}/r_{\text{Me}^{\oplus n}}$ – unter der Annahme gleichartiger Komplexierung – zeigt folgende nichtlineare Abhängigkeit:

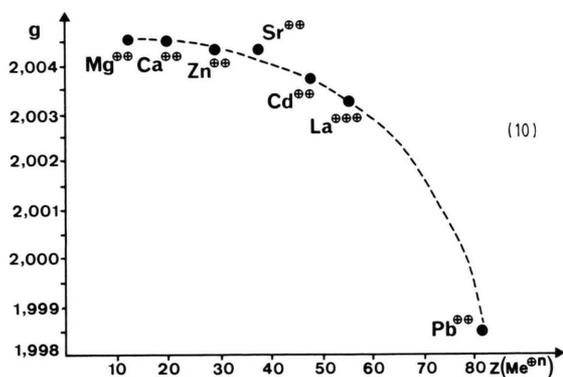


Für eine Koordination der Metallkationen an das 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion-Radikalanion stehen – wie eingangs erwähnt (4) – sowohl die *ortho*-Semichinon-Gruppierung wie die *N,N'*-Chelat-zange zur Verfügung. Die ESR/ENDOR-Daten (Tab. I) zeigen, daß sich die relativ kleine ^{14}N -Kopplung ausgehend vom „freien Radikalanion“ ($\text{Me}^{\oplus} : [\text{K}^{\oplus}(2.2.2)\text{-Kryptand}]^{\oplus}$) über das „solvens-getrennte“ Ionenpaar ($\text{Me}^{\oplus} : \text{Na}^{\oplus}$) bis zu Kontaktionenpaaren mit zweifach- und dreifach positiv

$\text{Me}^{\oplus n}$	$r_{\text{Me}^{\oplus n}}$	$\frac{n^{\oplus}}{r_{\text{Me}^{\oplus n}}}$		a^{iso} [mT]	$a_{\text{Me}^{\oplus n}}$ [mT]	$\delta_{\text{Me}^{\oplus n}}^{\text{s}}(10^{-3})$
		$r_{\text{Me}^{\oplus n}}$	$r_{\text{Me}^{\oplus n}}$			
$^{207}\text{Pb}^{\oplus\oplus}$	120	0,167	686,8	2,42	3,5	3,5
$^{111}\text{Cd}^{\oplus\oplus}$	97	0,206	232,6	0,745	3,2	3,2
$^{113}\text{Cd}^{\oplus\oplus}$	97	0,206	243,3	0,779	3,2	3,2
$^{139}\text{La}^{\oplus\oplus\oplus}$	115	0,261		0,225	4,0	4,0
$^{67}\text{Zn}^{\oplus\oplus}$	74	0,270	45,4	0,2	4,4	4,4
$^{25}\text{Mg}^{\oplus\oplus}$	65	0,308	11,9	0,09	7,6	7,6

geladenen Gegenkationen nicht signifikant ändert. Dieser Befund läßt im Vergleich zu Literaturdaten [31] auf eine Koordination an den Sauerstoff-Zentren der $\delta^{\ominus}\text{OC}\cdots\text{OC}\delta^{\ominus}$ -Chelatzege schließen, welche in *ortho*-Semichinon-Radikalanionen eine hohe Ladungsdichte (vgl. Abb. 2) aufweist und daher allgemein bei Ionenpaar-Bildung bevorzugt wird [32]. Auch die Änderungen der ^1H -Kopplungskonstante bei der $\text{Me}^{\oplus n}$ -Komplexierung (Tab. I: $a_{\text{H},2}$ und $a_{\text{H},3}$ steigen, $a_{\text{H},4}$ sinkt mit Ausnahme von $\text{La}^{\oplus\oplus\oplus}$) lassen sich durch die HMO/McLachlan-Rechnungen in Abhängigkeit vom Störparameter h_{N} (Abb. 2) nicht wiedergeben und sprechen daher gegen eine Ionenpaar-Bildung an der N,N'-Chelatzege (4).

Wie bei den Ionenpaaren des isomeren 4,7-Phenanthrolin-5,6-dion-Radikalanions [2] nehmen die g -Faktoren (Tab. I) mit steigender Kernladung Z und damit zunehmender Spin/Bahnkopplung des Gegenkations $\text{Me}^{\oplus n}$ ab:



Den niedrigsten Betrag weist mit $g = 1,9985$ erneut [2] das $\text{Pb}^{\oplus\oplus}$ -Ionenpaar-Radikalkation $[\text{M}\cdot^{\ominus}\text{Pb}^{\oplus\oplus}]\cdot^{\oplus}$ auf. Dieser Befund stimmt mit den Voraussagen der nützlichen Faustregel [33] überein, daß zusätzliche und energetisch tiefliegende

Tab. II. Experimentelle s-Spindichten $\rho_{\text{Me}^{\oplus n}}$ der Gegenkationen $\text{Me}^{\oplus n}$ in den Ionenpaaren des 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion-Radikalanions, geordnet nach deren effektiven Ionenladungen $n^{\oplus}/r_{\text{Me}^{\oplus n}}(10^{-3} \text{ pm}^{-1})$.

„Lochzustände“ von Schwermetall-Kationen den g -Faktor unter den Wert 2,0023 für das „freie Elektron“ absenken sollten.

Insgesamt läßt sich die Bildung der hier untersuchten Kontaktionenpaare mit der empirischen Beziehung [7] $r_{\text{min}} = 280 Z_1 Z_2 / \epsilon$ (2) erläutern: Die größere Stabilität der $\text{Me}^{\oplus\oplus}$ - und $\text{Me}^{\oplus\oplus\oplus}$ -Komplexe ist danach auf die stärkere Wechselwirkung $Z_1 Z_2$ des Radikalanions $\text{M}\cdot^{\ominus}$ mit den n -fach geladenen Gegenkationen $\text{Me}^{\oplus n}$ und den hierdurch bedingten n -fach größeren Abstand r_{min} zurückzuführen, innerhalb dessen ein Ionen-Assoziat $(\text{M}\cdot^{\ominus})_{\text{solv}} \cdots (\text{Me}^{\oplus n})_{\text{solv}}$ als Kontakt-Ionenpaar $[\text{M}\cdot^{\ominus}\text{Me}^{\oplus n}]\cdot^{(n-1)\oplus}$ vorliegt. Das einfach positiv geladene Na^{\oplus} -Ion übt dementsprechend eine weit schwächere Anziehung Z aus und der Minimumabstand r_{min} für Ionenpaar-Bildung wird erheblich verringert, so daß statt dessen eine schwache Wechselwirkung mit dem solvens-umhüllten $\text{Na}_{\text{DMF}}^{\oplus}$ bevorzugt ist. Ersatz des Lösungsmittels DMF ($\epsilon = 37,7$) durch HMPTA ($\epsilon = 29,6$) erhöht den Minimumabstand für $\text{Me}^{\oplus\oplus}$ um $\Delta r_{\text{min}} = 400$ pm und erklärt daher qualitativ, daß zwischen $\text{Cd}^{\oplus\oplus}$ und dem Radikalanion von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion innerhalb der ESR-Zeitskala (10^{-6} – 10^{-8} s) zwar in DMF, nicht jedoch in HMPTA ein Kontakt-Ionenpaar-Radikalkation nachgewiesen werden kann.

Zusammenfassung

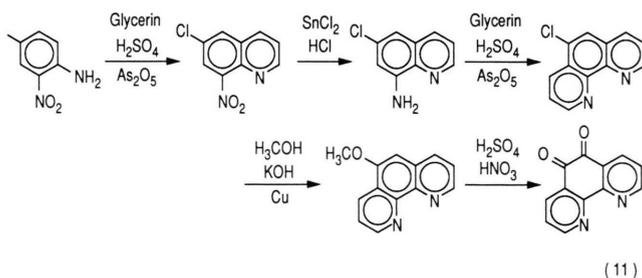
Die ESR/ENDOR-Ergebnisse für die Einelektronen-Reduktion von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion in DMF lassen sich wie folgt zusammenfassen: Tetra(*n*-butyl)ammonium-boranat erweist sich in aprotischen Lösungsmitteln wie DMF als geeignet, um insbesondere aus *ortho*-Chinonen durch Einelektronen-Transfer ihre Radikalanionen $\text{M}\cdot^{\ominus}$ und bei Metallsalz-Zusatz $\text{Me}^{\oplus n}\text{X}_n^{\ominus}$ die entsprechenden Kontakt-Ionenpaare

$[M \cdot \ominus Me^{\oplus n}] \cdot (n-1)^{\oplus}$ darzustellen. Von diesen lassen sich ESR- und häufig auch ENDOR-Spektren registrieren, welche außer 1H - und ^{14}N - oft auch $Me^{\oplus n}$ -Kopplungen geeigneter Isotope liefern. Bei den Ionenpaaren des Radikal-anions von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion sinkt der g-Faktor mit steigender $Me^{\oplus n}$ -Kernladung und die Metall-s-Spindichte steigt in der Reihenfolge zunehmender effektiver Kationenladung $n^{\oplus}/r_{Me^{\oplus n}}$ von $Pb^{\oplus \oplus}$ und $Cd^{\oplus \oplus}$ über $La^{\oplus \oplus \oplus}$ und $Zn^{\oplus \oplus}$ zu $Mg^{\oplus \oplus}$. Die Meßdaten sprechen für eine $Me^{\oplus n}$ -Komplexierung in der $\delta^{\ominus}OC-CO\delta^{\ominus}$ -Chelat-zange. Die Stabilität der Kontaktionenpaare $[M \cdot \ominus Me^{\oplus}] \cdot (n-1)^{\oplus}$ sowie des solvens-getrennten Ionen-Assoziates $(M \cdot \ominus)_{DMF} \cdots (Na^{\oplus})_{DMF}$ läßt sich qualitativ mit der Coulomb-Anziehung zwischen Radikal-anion und den jeweiligen Gegenkationen in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante des verwendeten Lösungsmittels diskutieren.

Das in aprotischen Lösungsmitteln gut lösliche Einelektronen-Reduktionsmittel Tetra(*n*-butyl)-ammonium-boranat sollte sich zur Erzeugung von Radikal-anionen und ihrer Ionenaggregate bei zahlreichen weiteren Verbindungsklassen verwenden lassen.

Experimenteller Teil

1,10-Phenanthrolin-5,6-dion: Die fünfstufige Synthese nach [27]:



wird modifiziert wie folgt durchgeführt:

8-Nitro-6-chlor-chinolin: In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Thermometer werden 43,15 g (0,25 mol) 2-Nitro-6-chlor-anilin, 48,6 g ($3 As_2O_5 \cdot 5H_2O$, 0,187 mol As_2O_5) und 107,1 g 86-proz. Glycerin (1 mol Glycerin) eingewogen und die orangefarbene Lösung unter starkem Rühren mit 35 ml H_2SO_4 ($d = 1,84$) versetzt, wobei die Temperatur auf $110^\circ C$ steigt.

Nach 6 h Rühren bei $130^\circ C$ wird die abgekühlte Lösung mit Eis verdünnt und mit NH_3 bis $p_H < 7$ versetzt. Der ausfallende braune Feststoff wird in einer Soxhlet-Apparatur mit Benzol extrahiert, dieses abgezogen, und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 30 g gelbe Nadeln mit F.p. = $159^\circ C$ (Lit. [27] $159^\circ C$); IR (KBr): 1590 cm^{-1} ($C=C$), 1520 cm^{-1} (NO_2), 1340 cm^{-1} (NO_2).

8-Amino-6-chlor-chinolin: Abweichend von [27] wird mit $SnCl_2$ reduziert. Hierzu werden in einen Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer 10 g (0,048 mol) 8-Nitro-6-chlor-chinolin und 32,5 g (0,114 mol) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ eingewogen und unter Rühren langsam 48 ml 38-proz. HCl zugetropft, wobei die Temperatur auf $120^\circ C$ steigt. Die abgekühlte Lösung wird mit 150 ml Toluol versetzt und unter Eisbad-Kühlung mit 30-proz. NaOH auf $p_H = 12$ eingestellt. Die unter Zugabe von Essigester ausgeschüttelte Toluol-Phase wird mit K_2CO_3 getrocknet, die Lösungsmittel abgezogen und 7,5 g Rohprodukt mit F.p. = $73^\circ C$ (Lit. [27]: $73^\circ C$) erhalten, welches ohne weitere Reinigung weiter verwendet wird.

6-Chlor-1,10-phenanthrolin: Analog der ersten Synthese-Stufe werden in einen Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Thermometer 7,5 g (0,042 mol) 8-Amino-6-chlor-chinolin, 18 g 86-proz. Glycerin (0,17 mol Glycerin) und 8,16 g ($3 As_2O_5 \cdot 5H_2O$) (0,031 mol As_2O_5) eingewogen und 5,87 ml H_2SO_4 durch den Rückflußkühler zugetropft. Nach 6 h Rühren bei $130^\circ C$ wird abgekühlt, in eine Eis-Mischung gegossen und NH_3 bis $p_H < 7$ zugegeben. Da hierbei ein teerartiges schwarzes Rohprodukt ausfällt, wird die wäßrige Phase mit Benzol und Aktivkohle Rückfluß gekocht, filtriert, die Benzolphase abgetrennt, noch zweimal mit Benzol ausgeschüttelt und die vereinigten Benzol-Lösungen über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach dem Abziehen von Benzol hinterbleibende braune Feststoff wird aus Benzol/Petrolether umkristallisiert; Ausb. 3 g gelbes Produkt mit F.p. = $121-123^\circ C$ (Lit. [27]: $123^\circ C$); IR (KBr): 1580 cm^{-1} ($C=C$; $C=N$).

6-Methoxy-1,10-phenanthrolin: 3 g (0,014 mol) 6-Chlor-1,10-phenanthrolin, 1,2 g (0,021 mol) KOH, 15 ml (0,37 mol) Methanol und 0,3 g Cu werden im Bombenrohr 8 h auf $160^\circ C$ erhitzt (Druck: 25 atü). Nach Abkühlen und Öffnen wird das Methanol abgezogen, der Rückstand mit 60 ml 2N HCl versetzt und die filtrierte, mit NaOH auf $p_H < 7$ gestellte Lösung dreimal mit je 100 ml $HCCl_3$ ausgeschüttelt. Nach dem Abziehen von

HCCl_3 hinterbleiben 1,5 g eines dunkelbraunen Öles, die ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt werden.

1,10-Phenanthrolin-5,6-dion: 1,5 g rohes 6-Methoxy-1,10-phenanthrolin werden in 7,5 ml H_2SO_4 ($d = 1,84$) gelöst und unter Kühlung 4,5 ml rauchende HNO_3 zugefügt. Nach Erwärmen auf 120°C setzt heftige Reaktion ein; die Mischung wird 2 h gerührt, abgekühlt, auf Eis gegossen und mit NaOH $p_{\text{H}} = 6$ eingestellt. Nach zweimaliger Extraktion mit je 250 ml HCCl_3 unter Erwärmen werden die roten organischen Phasen abgetrennt und der nach Abziehen von HCCl_3 hinterbleibende rötliche Rückstand aus Methanol umkristallisiert; Ausb. 1 g lange gelbe Nadeln mit $\text{Fp.} = 257\text{--}260^\circ\text{C}$ (Lit. [27]; 250°C). IR (KBr): 1670 cm^{-1} (C=O), 1550 cm^{-1} (C=C, C=N).

Tetra(n-butyl)ammonium-boranat (Fluka) wird unter Ar im dunklen Schlenk-Gefäß bei 4°C aufbewahrt.

Metall-perchlorate (Alfa Ventron) werden nach [34] durch Auflösen in großem Überschuß trockenem DMF und Abpumpen des Lösungsmittels, gegebenenfalls unter mehrmaliger Wiederholung, entwässert und bei 10^{-4} mbar getrocknet.

Dimethylformamid (DMF) wird über 4 Å-Molekularsieb vorgetrocknet, unter trockenem Ar bei 1 Torr destilliert und unter Ar in Schlenk-Gefäßen aufbewahrt.

Erzeugung des Radikalanions mit Kalium/(2.2.2)-Kryptand erfolgt in einer mehrarmigen, an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossene Küvette [26]. Nach Einbringen von etwa 5 mg 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion und etwa 10 mg Kalium, aus dem unter mehrfacher Sublimation ein Metallspiegel erzeugt wird, werden 0,5 bis 1 ml DMF einkondensiert und i. Vak. abgeschmolzen. Kontakt der

gekühlten Probe mit dem Kalium-Spiegel erzeugt das Radikalanion, seine Lösung wird durch Drehen der Küvette in die angeschmolzene ESR-Kapillare überführt.

Erzeugung der Radikal-Ionenpaare durch Reduktion mit $R_4N^{\oplus}BH_4^{\ominus}$ in Gegenwart von $Me^{\oplus n}(ClO_4^{\ominus})_n$: In wasserfreiem DMF werden Milligramm-Mengen von Tetra(n-butyl)ammonium-boranat und des betreffenden Metallsalzes gelöst. Etwa 1 ml der Lösung wird in eine ESR-Kapillare eingefüllt, bei R.T. oder nach Kühlung 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion unter Ar hinzugefügt und mit einem Teflon-Stopfen verschlossen.

ESR-Spektren werden in einem Spektrometer Varian E-9 mit einer Temperatureinheit BRUKER ER 4111 VT gemessen und mit einer Perylen-Radikalanion-Probe mit $g = 2,002656$ in einer Doppelcavity unter identischen Bedingungen geeicht.

ENDOR-Spektren registriert ein BRUKER ER 220 D-Spektrometer mit instrument-integriertem Rechner zur digitalen Akkumulierung der Spektren. Feld-Frequenzstabilisierung wird mit Hilfe eines „FF-Locks“ erzielt, wobei mit Hilfe einer Standardprobe (Diphenylpicrylhydrazyl-Radikal) Frequenz- sowie Feldschwankungen relativ zum g-Faktor der Probe durch Feldkorrektur kompensiert werden. Die NMR-Übergänge induziert eine in der Cavity angebrachte Gold-Spule, deren überschüssige Leistung an einem $50\ \Omega$ Endwiderstand vernichtet wird. Die verwendeten Radiofrequenzen liegen zwischen 0,1 und 35 MHz. Der angeschlossene Rechner ASPEC 3000 ermöglicht eine digitale Spektrenakkumulation.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert. Herr Dr. H.-F. Herrmann half bei der Aufnahme der ENDOR-Spektren.

- [1] 26. Mitteilung: H. Bock, GiT Fachz. Lab. **35**, 557 (1991).
- [2] Teil der Dissertation P. Hänel, Universität Frankfurt (1987).
- [3] L. Michaelis, M. P. Schubert, R. K. Reber, J. A. Kuck und S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1678 (1938); vgl. auch L. Michaelis und S. Granick, ebenda **70**, 624, 4275 (1948).
- [4] a) J. R. Bolton, A. Carrington und J. dos Santos Veiga, *Mol. Phys.* **5**, 465 (1962);
b) M. R. Das und G. K. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 792 (1965).
- [5] a) E. A. C. Lucken, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4234;
b) D. R. Eaton, *Inorg. Chem.* **3**, 1268 (1964).
- [6] a) P. S. Gill und T. E. Gough, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 1997 (1968);
b) B. S. Prabhananda, M. P. Khakhar und M. R. Das, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3100 (1967) sowie **90**, 5980 (1968).
- [7] Vgl. K. B. Wiberg, „Physical Organic Chemistry“, 2. Aufl., Wiley & Sons, New York (1966).
- [8] H. C. Wang, G. Levin und M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5056 (1977) sowie Lit.zit.
- [9] a) F. Gerson, U. Krynitz und H. Bock, *Helv. Chim. Acta* **52**, 2512 (1969);
b) E. Lesniewska-Lada und M. K. Kalinowski, *Electrochim. Acta* **28**, 1415 (1983);
c) T. Nagaoka, S. Okazaki und T. Fujinaga, *J. Electroanal. Chem.* **133**, 89 (1982).
- [10] a) K. S. Chen und N. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5550 (1972);
b) N. M. Atherton und P. A. Kennedy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **74**, 67 (1978);
c) H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle und G. Hollmann, *Angew. Chem.* **96**, 74 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 57 (1984).
- [11] a) G. Krishnamurthy und B. S. Prabhananda, *J. Chem. Phys.* **76**, 108 (1982);
b) J. L. Roberts, H. Sugimoto, W. C. Barrette und D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4556 (1985).
- [12] H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblauch und H. P. Wolf, in H. Sakurai (Herausg.): *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*, S. 45–73, E. Horwood Lim., Chichester (1985).
- [13] Vgl. z. B. E. Müller, F. Günther, K. Scheffler, P. Ziemek und A. Rieker, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 134 (1965).
- [14] a) G. A. Abakumov und E. S. Klimov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* **202**, 827 (1972);
b) P. E. Barker, A. Hudson und R. A. Jackson, *J. Organomet. Chem.* **208**, C1 (1981).
- [15] a) G. A. Abakumov, E. N. Gladyshev, N. S. Viazaukin, G. A. Razuvaev, P. Ya. Bayushkin und V. A. Muraev, *J. Organomet. Chem.* **64**, 327 (1974);
b) H. B. Stegmann, W. Uber und K. Scheffler, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2697.
- [16] K. A. M. Creber, K. S. Chen und J. K. S. Wan, *Rev. Chem. Intermediates* **5**, 37 (1984).
- [17] Dissertation D. Jaculi, Universität Frankfurt (1988).
- [18] R. Boar, D. W. Hawkins und J. F. McGhie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1975**, 519.
- [19] a) J. T. Groves und K. W. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6527 (1974);
b) D. J. Raber und W. C. Guida, *J. Org. Chem.* **41**, 691 (1976);
c) E. d’Incan und A. Loupy, *Tetrahedron* **37**, 1171 (1981); D. J. Raber und W. C. Guida, *J. Org. Chem.* **41**, 691 (1976).
- [20] Dissertation H.-F. Herrmann, Universität Frankfurt (1989).
- [21] Diplomarbeit P. Dickmann, Universität Frankfurt (1987).
- [22] Diplomarbeit C. Vogler, Universität Frankfurt (1987).
- [23] a) D. H. Evans und S. A. Griffith, *J. Electroanal. Chem.* **134**, 301 (1982) sowie **136**, 149 (1982);
b) T. S. Eckert und T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4431 (1983);
c) C. A. Goss und H. D. Abruña, *Inorg. Chem.* **24**, 4263 (1985).
- [24] E. Heilbronner und H. Bock, „Das HMO-Modell und seine Anwendung“, Verlag Chemie, Weinheim (1970); vgl. auch A. G. Evans, J. C. Evans und E. H. Godden, *J. Chem. Soc. (B)* **1970**, 149.
- [25] H. M. McConnell und D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.* **28**, 107 (1958); H. M. McConnell, *ibid.* **24**, 632 (1956).
- [26] Vgl. z. B. F. Gerson, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim (1967).
- [27] J. Druey und P. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **33**, 1080 (1950).
- [28] C. C. Felix und R. C. Sealy, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2831 (1981); **104**, 1555 (1982).
- [29] W. Kaim, *Angew. Chem.* **94**, 82 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 140 (1982).
- [30] Vgl. z. B. H. Bock, B. Hierholzer und P. Schmalz, *Angew. Chem.* **99**, 811 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 791 (1987).
- [31] H. Bock, P. Hänel und R. Neidlein, *Phosphorus Sulfur* **39**, 235 (1988) und Lit.zit.
- [32] J. A. Pedersen „Handbook of EPR Spectra from Quinones and Quinols“, CRC Press, Boca Raton (1985). Vgl. auch [28].
- [33] Vgl. W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **76**, 187 (1987) und Lit.zit.
- [34] W. Schneider, *Helv. Chim. Acta* **46**, 1843 (1963).