

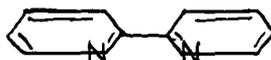
ÜBER DIE STABILISIERUNG UNGEWÖHNLICH NIEDERER OXYDATIONSSTUFEN DES CHROMS,

VANADINS UND TITANS MIT 2,2'-DIPYRIDYL

Von S. HERZOG

Institut für Anorganische Chemie der Friedrich Schiller Universität, Jena

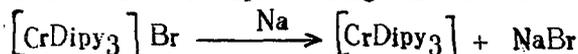
Der Komplex des 2,2'-Dipyridyls



mit Chrom(II) bromid $[\text{CrDipy}_3]\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist seit langem bekannt, desgl. auch seine an der Luft freiwillig verlaufende Oxydation zum Chrom(III)-Komplex $[\text{CrDipy}_3]^{3+}$, der z. B. als Perchlorat isoliert werden kam [1]. Vor einigen Jahren gelang uns [2] die Auffindung des entsprechenden Chrom(I)-Komplexes $[\text{CrDipy}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{J}, \text{Br}, \text{ClO}_4$) als erstem erkannten Vertreter eines Cr(I)-Komplexes überhaupt, und zwar sowohl durch Reduktion des Cr(II)-Komplexes als auch durch eine eigenartige, lösungsmittelabhängige Disproportionierungsreaktion gemäss

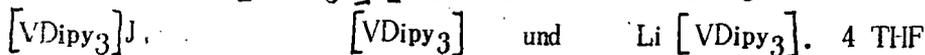


Kürzlich konnten wir den Cr(I)-Komplex völlig entladen 3 :



Der entstehende Cr(0)-Komplex hat wie zu erwarten nicht mehr den Charakter eines Komplexsalzes, sondern den eines Nichtelektrolyten, löst sich in Benzol und ist sublimierbar.

Eine ganz ähnliche stufenweise Entladung gelang uns auch beim entsprechenden Vanadiumkomplex $[\text{VDipy}_3] \text{J}_2$. Hier sind die Verbindungen



(THF = Tetrahydrofuran) isoliert worden, d.h. es gelang erstmalig eine Umladung über die Oxydationsstufe Null hinaus unter Erhalt der Komplexzusammensetzung [4].

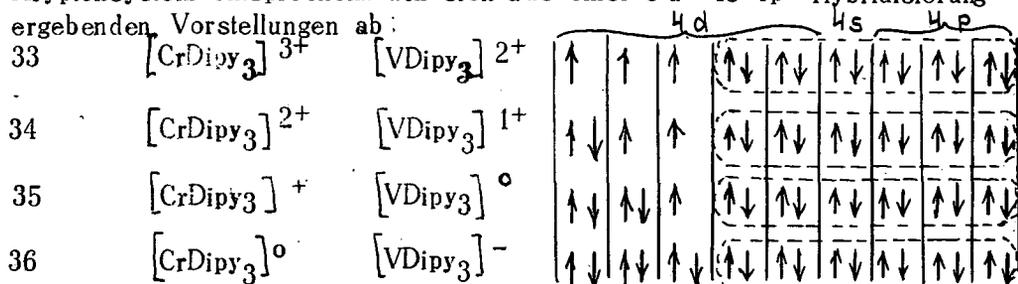
Beim Wechsel der Oxydationsstufen zeigen sich in beiden Reihen charakteristische Ähnlichkeiten der Lösungsfarbe isosterer Partikel:

33 El.	$[\text{VDipy}_3]^{2+}$	grün	$[\text{CrDipy}_3]^{3+}$	gelb
34 El.	$[\text{VDipy}_3]^+$	rot	$[\text{CrDipy}_3]^{2+}$	rot
35 El.	$[\text{VDipy}_3]^0$	blau	$[\text{CrDipy}_3]^+$	blau
36 El.	$[\text{VDipy}_3]^-$	rot	$[\text{CrDipy}_3]^0$	rot

Auch im chemischen Verhalten äussert sich diese Ähnlichkeit, z.B. neigt der V(I)-

Komplex wie der Cr(II)-Komplex zur milieuhängigen Disproportionierung.

Der gemessene effektive Paramagnetismus nimmt bei Annäherung an das Kryptonssystem entsprechend den sich aus einer $3d^2 4s 4p^3$ -Hybridisierung ergebenden Vorstellungen ab:



Offensichtlich besteht hier also ein Zusammenhang zwischen Farbe und Bindungszustand, worauf auch die rote Farbe des lange bekannten, ebenfalls diamagnetischen Eisen(II)-Komplexes $[\text{FeDipy}_3]^{2+}$ hinweist, der mit dem Cr(0)- und V(-1)-Komplex isoelektronisch ist.

Als wir versuchten, entsprechende Titankomplexe herzustellen, gelang uns uns Reduktion ausgehend vom Titantetrachlorid bis zur Ti(O)-Stufe $[\text{TiDipy}_3]$ und weiterhin zum Li $[\text{TiDipy}_3]$, 3,5 THF, also einem Ti(-1)-Komplex [5]. Die Lösungsfarbe des letzteren ist - wie aus Isosteriegründen mit den ebenfalls blauen Lösungsfarben des V(O)- und Cr(I) und Fe(III)-Komplexes zu erwarten - blau und sein effektiver Paramagnetismus deutet wie bei diesen auf 1 ungepaartes Elektron. Die Lösungsfarbe des Ti(O)-Komplexes $[\text{TiDipy}_3]$ ist aber nicht - wie man auf Grund derselben Analogie erwarten sollte, - rot, sondern blauviolett, und die Messung ergibt Diamagnetismus, d. h. es ist kein ungepaartes Elektron vorhanden.

Was den Bindungszustand in diesen Komplexen betrifft, so besteht, wie im Vortrag näher ausgeführt werden soll, Grund zur Annahme einer "back-donation" an der Hybridisierung unbeteiligter Elektronenpaare des 3d-Niveaus unter Ausbildung von Metall-Stickstoff-Doppelbindungen. Die hier nach anzunehmende Fähigkeit des 2,2'-Dipyridyls zur Elektronenaufnahme konnte von uns kürzlich durch Addition von Alkaliatomen an Dipyridyl bewiesen werden. Dabei entsteht, z.B. mit Lithium, ein rotes paramagnetisches Mono-Addukt $\text{LiDipy}_n \cdot n \text{ THF}$ und durch längere Einwirkung von überschüssigem Lithiummetall ein grünes diamagnetisches Di-Addukt $\text{Li}_2 \text{ Dipy} \cdot n \text{ THF}$ [6].

Literatur

- [1] Barbieri, G.A., A. Tettamanzi: Atti R. Accad. Lincei Roma Rend. 6, 877 (1932)
- [2] Hein, Fr., S. Herzog: Z. Anorg. Allg. Chem. 267, 337 (1952).
- [3] Herzog, S., K.-Chr. Remmer, W. Schön: Z. f. Naturforsch. 12 b, 809 (1957).
- [4] Herzog, S.: Z. anorg. allg. Chem. 294, 155 (1958).
- [5] Herzog, S., R. Taubs: Angew. Chem. 70, 469 (1958).
- [6] Herzog, S., G. Hahn: unveröffentlicht.