Das Methylviologen-Radikalkation. Synthese, Kristallstruktur und *ab initio*-Rechnungen von N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-chlorid-dihydrat

The Methylviologen Radical Cation.

Synthesis, Crystal Structure and *ab initio* Calculations of
N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium Chloride Dihydrate

Hans Wolkers, Ralf Stegmann, Gernot Frenking, Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße,
D-35032 Marburg/Lahn

Dieter Fenske, Gerhard Baum

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße,
D-76131 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **48b**, 1341 – 1347 (1993); eingegangen am 25. Juni 1993

N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium Chloride Dihydrate, Synthesis, Crystal Structure

The title compound has been prepared by the reduction of N,N'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride with dilithium tritelluride in dimethylformamide solution. It forms deep blue crystal needles, which were characterized by a crystal structure determination. Space group $Pna2_1$, $Z = 8$, 3450 observed unique reflections, $R = 0.045$. Lattice dimensions at -70°C : $a = 1707.6(8)$, $b = 2323.9(11)$, $c = 664.6(3)$ pm. The N,N'-dimethyl-4,4'-bipyridinium radical cations are planar and form ion pairs in the lattice. The chloride ions together with the water molecules form an infinite network of hydrogen bridges along the crystallographic a -axis. The structural parameters of the radical cation are in excellent agreement with *ab initio* calculations.

1. Einleitung

N,N'-dimethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid („Methylviologen“, „Paraquat-dichlorid“) zählt nach Michaelis [1] zu den Viologen, die durch reversible Aufnahme eines Elektrons in die intensiv farbigen Radikal-Monokationen übergehen, so daß sich diese Verbindungen als Redox-Indikatoren eignen [2]. Andererseits wird die Radikalbildung für die große Toxizität der Bipyridinium-Herbizide verantwortlich gemacht, die bei Pflanzen in die Photosynthese eingreifen, wobei vermutlich das O_2^- -Ion eine entscheidende Rolle spielt [3]. In den „Caroviologen“ sind Pyridinium-Endgruppen mit konjugierten Polyenen verknüpft, womit sich „molekulare Drähte“ als Elektronenkanäle quer durch Lipid-Doppelschicht-Membranen aufbauen lassen [4]. Neuerdings wurden auch Messungen zum intra- und intermolekularen Energietransfer und der Ladungstrennung in kovalent gebundenen Cyanin-Farbstoff-Viologen ausgeführt [5], nachdem ge-

eignete Synthesen für diese Farbstoffe entwickelt wurden [6]. Schließlich wurden auch stereospezifische Reduktionen mit H_2 /Reduktasen ausgeführt, die Elektronen von Methylviologen-Radikalkationen ($\text{MV}^{\oplus+}$) aufnehmen können [7]. Angesichts der Bedeutung des ($\text{MV}^{\oplus+}$)-Kations ist es erstaunlich, daß bis heute keine Strukturbestimmung vorliegt. Wir berichten im folgenden über die Kristallstrukturanalyse von N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid-dihydrat sowie über *ab initio*-Rechnungen, in die wir auch das Dikation und die hypothetische Neutralverbindung (MV) mit einbezogen haben. Kristallstrukturanalysen liegen von den Dihalogeniden ($\text{MV}^{2+})\text{X}_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I vor [8], so daß vergleichende Betrachtungen möglich sind. Eine moderne Darstellung des Zusammenhangs von elektronischen Störungen, den Strukturen und den Energiezuständen zahlreicher organischer Moleküle geben H. Bock und Mitarbeiter [9].

2. Synthese und Kristallstruktur von N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumchlorid-dihydrat, (MV)Cl · 2H₂O

Wir erhielten die Titelverbindung durch Reduktion des Methylviologendichlorids mit Dilithium-tritellurid in wasserhaltigem Dimethylformamid:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Hierbei entsteht eine tiefblaue Lösung, die man nach Filtration von ausgeschiedenem Tellur mit Diethylether versetzt. Nach längerem Stehen bei Raumtemperatur bilden sich kompakte tiefblaue Kristallnadeln. Der Ablauf von Reaktion (1) entspricht den bekannten Redox-Potentialen $(\text{MV})^{2+} + e^- \rightleftharpoons (\text{MV})^{\oplus+}$ ($E^\circ = -0,434 \text{ V}$ [10]) und der Alkalimetallpolytelluride $n\text{Te} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Te}_n^{2-}$, die für $n = 1-6$ in dem Bereich von $E^\circ = -0,913$ bis $-0,534 \text{ V}$ liegen [11].

Tab. I enthält die kristallographischen Daten von $(\text{MV})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Angaben zur Strukturlösung, Tab. II die Bindungslängen und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten*.

$\text{N,N}'$ -Dimethyl-4,4'-bipyridiniumchlorid-dihydrat kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Je zwei kristallographisch unabhängige $(\text{MV})^{\oplus+}$ -Kationen sind zu Radikationenpaaren gestapelt, die parallel zueinander über Kreuz angeordnet sind (Abb. 1). Der Abstand zwischen den beiden zentralen C–C-Bindungen dieser Paare beträgt nur 310 pm. Dies ist deutlich kürzer als der van der Waals-Abstand zweier zueinander parallel

Abb. 1. Ansicht der Elementarzelle von $\text{N,N}'$ -Dimethyl-4,4'-bipyridiniumchlorid-dihydrat.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57400, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

angeordneter Phenylringe von 370 pm [12]. Man kann in der Bildung des Kontaktionenpaares $(\text{MV})_2^{2(\oplus+)}$ die Ursache für die Coplanarität der beiden Pyridiniumringe sehen, deren Diederwinkel zueinander nur $1,8(4)^\circ$ im Individuum 1 und $1,2(4)^\circ$ im Individuum 2 betragen. Ein ähnlich kleiner Diederwinkel der beiden aromatischen Ringe zueinander wurde in der Struktur des Monokations von 4-(4-methoxyphenyl)- N -methylpyridinium-hexafluorophosphat mit etwa 5° gefunden [13].

Die Chloridionen in der Struktur von $(\text{MV})^{\oplus+}\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bilden zusammen mit den Wassermolekülen das in Abb. 2 wiedergegebene Wasserstoffbrücken-Netzwerk. Wie man den in Tab. II angegebenen $\text{O} \cdots \text{O}$ - und $\text{O} \cdots \text{Cl}$ -Abständen entnehmen kann, handelt es sich um sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungen, legt man die bekannten van der Waals-Abstände für $\text{O} \cdots \text{O}$ von etwa 280 pm und $\text{O} \cdots \text{Cl}$ von etwa 320 pm zugrunde [12]. Das Netzwerk wird von zwei Chloridionen gebildet, die mit den Wassermolekülen O(2) und O(4) einen gewellten Achterring bilden. Diese sind ihrerseits über die Wassermoleküle O(1) und O(3) zu 12er-Ringen verknüpft, so daß entlang der kristallographischen a -Achse ein polymeres Wasserstoffbrücken-Netzwerk entsteht.

Eines der beiden symmetrieunabhängigen $(\text{MV})^{\oplus+}$ -Radikalkationen ist mit der Atomnummerierung, die auch dem Individuum 2 entspricht (Tab. II), in Abb. 3 wiedergegeben. Die beiden Individuen unterscheiden sich nur wenig voneinander. Beim Vergleich mit den Strukturparametern des Dikations in $(\text{MV})\text{Cl}_2$ [8] fällt die Verkürzung der zentralen C–C-Bindung von 146(2) pm im Dikation auf 142,5(5) bzw. 141,9(6) pm im Radikalkation auf. Zugleich finden die den ipso-C-Atomen anliegenden C–C-Bindungen im Radikalkation eine Dehnung des Abstandes von etwa 137 pm im Dikation auf etwa 143 pm. Auffällig ist auch die Verlängerung der N–CH₃-Abstände im Radikalkation auf 147,3(7) pm gegenüber 141(2) pm im Dikation [8]. Man kann diesen Effekt mit einer Verminderung des durch die zweifach positive Ladung im $(\text{MV})^{2+}$ -Ion bedingte Kontraktion der peripheren N–CH₃-Bindungen im Monokation $(\text{MV})^{\oplus+}$ erklären.

Dagegen werden die bei elektronischen Veränderungen in den Phenylringen oft sensitiven Bindungswinkel an den ipso-C-Atomen [9] nur um etwa 2° gegenüber dem Dikation $(\text{MV})^{2+}$ verengt.

Abb. 2. Das Wasserstoffbrücken-Netzwerk in der Struktur von N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumchlorid-dihydrat.

Abb. 3. Ansicht eines der beiden symmetrieunabhängigen Radikalkationen in der Struktur von N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumchlorid-dihydrat mit der Atomnumerierung. Zur entsprechenden Numerierung des zweiten Radikalkations siehe Tab. II.

3. *Ab initio*-Rechnungen des N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridins (MV), des Kations (MV)⁺ und des Dikations (MV)²⁺

Wir haben die Gleichgewichtsgeometrien der drei Titelverbindungen durch *ab initio*-Rechnungen auf Hartree-Fock-Niveau mit einem 3-21 G-Basissatz ermittelt [19]. Die Ergebnisse sind in Tab. IV im Vergleich mit den experimentellen Daten aufgeführt. Nach den Berechnungen hat die hypothetische Neutralverbindung (MV) eine planare Anordnung der beiden Pyridinringe. Das Kation (MV)⁺ sollte jedoch nach den Rechnungen einen Verdrehungswinkel ω von 15° aufweisen. Der für eine Planarisierung benötigte Energieaufwand ist aber sehr gering. Die mit planarer Anordnung

der Pyridinringe optimierte Form des (MV)⁺ liegt nach den Berechnungen nur 0,05 kcal/mol oberhalb der Gleichgewichtsstruktur. Damit können Packungseffekte als Grund für die planare Anordnung im Festkörper angesehen werden. Die berechneten Bindungslängen und -winkel stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten überein, die Abweichungen liegen zumeist innerhalb der experimentellen Genauigkeit. Die berechnete Bindungslänge für die zentrale C–C-Bindung (142,7 pm) ist praktisch identisch mit dem experimentellen Wert (141,9 bzw. 142,5 pm).

Für das Dikation (MV)²⁺ wird eine Verdrehung der beiden Pyridinringe von 60° berechnet (Tab. IV). Die mit $\omega = 0^\circ$ optimierte Struktur des

Empirische Formel	$C_{12}H_{18}ClN_2O_2$
Gitterkonstanten	$a = 1707,6(8) \text{ pm}$ $b = 2323,9(11) \text{ pm}$ $c = 664,6(3) \text{ pm}$
Zellvolumen	$V = 2637 \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 8$
Dichte (berechnet)	$\rho = 1,30 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pna2_1$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Stoe Stadi IV
Strahlung	MoK α (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	-70°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	27
Meßbereich, Abtastungsmodus	$\theta = 1,75 - 28,0^\circ$, ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	4800
Zahl der unabhängigen Reflexe	3450
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Kleinste Fehlerquadratsummen
Bemerkungen	Atomlagen der an C-Atome gebundenen H-Atome in berechneten Positionen; H-Atomlagen der H_2O -Moleküle wurden frei verfeinert
Verwendete Rechenprogramme	SHELX-86 [14], SHELX-93 [14], SCHAKAL [15]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	[16, 17]
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,045 [$I > 2\sigma(I)$]
$R1$ (alle Reflexe)	0,124

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-chlorid-dihydrat.

(MV) $^{2+}$ liegt auf HF/3-21 G-Niveau 4,6 kcal/mol höher als die Gleichgewichtsstruktur. Die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte [8] planare Geometrie des Chlorids, Bromids und Iodids von (MV) $^{2+}$ ist also sehr wahrscheinlich ebenfalls durch Packungskräfte erzwungen. Eine analoge Situation ist vom Biphenyl bekannt. Nach theoretischen Berechnungen sind die Phenylringe des Biphenyls um $38,6^\circ$ verdreht [20], was in guter Übereinstimmung ist mit einer Gasphasenuntersuchung mit Hilfe von Elektronenbeugung [21] ($\omega = 44^\circ$). Im Festkörper ist Biphenyl jedoch planar [22].

Die berechneten Bindungslängen und -winkel des (MV) $^{2+}$ stimmen im Trend mit den experimentellen Werten überein. Allerdings weisen die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse starke Streuungen und deutlich unterschiedliche Werte bei verschiedenen Gegenionen auf, was auf starke Ladungswechselwirkungen im Festkörper hinweist. Die zentrale C–C-Bindung wird in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (145,4–147,6 pm) deutlich länger (149,2 pm) berechnet als im Monokation. Bemerkenswert ist die deutliche Verlängerung der zentralen C–C-Bin-

dungslänge von der Neutralverbindung (136,2 pm) zum Monokation (142,7 pm und Dikation (149,2 pm). Dieser Trend ist mit dem berechneten Anstieg des Verdrehungswinkels ω in Übereinstimmung.

Experimenteller Teil

Die handelsüblichen Lösungsmittel Dimethylformamid (DMF) und Diethylether wurden durch einfache Destillation gereinigt. Ein Präparat der Zusammensetzung „Li $_2$ Te $_3$ “ erhielten wir in Anlehnung an die Synthese von Na $_2$ Te $_3$ [23] aus den Elementen in flüssigem Ammoniak. N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid („Paraquatdichlorid“) wurde nach [1] durch Methylierung von 4,4'-Bipyridin mittels Dimethylsulfat, Reinigung über das Pikrat und Zerlegung desselben durch konz. Salzsäure hergestellt.

N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumchlorid-dihydrat

Zu einer Lösung von 0,668 g Paraquatdichlorid (2,60 mmol) in 45 ml wasserhaltigem DMF tropft man zügig unter Rühren eine Lösung von 1,03 g „Li $_2$ Te $_3$ “ (2,60 mmol) in 33 ml DMF. Nach 12 h filtriert man die tiefblaue Lösung von ausgeschiede-

Individuum 1		Individuum 2	
N(1)–C(5)	134,5(7)	N(3)–C(13)	136,9(7)
N(1)–C(1)	136,3(7)	N(3)–C(17)	137,7(7)
N(1)–C(6)	147,3(7)	N(3)–C(18)	147,5(7)
N(2)–C(10)	136,1(7)	N(4)–C(22)	135,0(7)
N(2)–C(9)	137,0(7)	N(4)–C(21)	136,9(7)
N(2)–C(12)	147,2(7)	N(4)–C(24)	146,7(7)
C(1)–C(2)	136,0(8)	C(13)–C(14)	136,2(8)
C(2)–C(3)	142,4(8)	C(14)–C(15)	143,0(8)
C(3)–C(7)	142,5(5)	C(15)–C(19)	141,9(6)
C(3)–C(4)	143,0(7)	C(15)–C(16)	142,5(7)
C(4)–C(5)	136,2(8)	C(16)–C(17)	135,2(8)
C(7)–C(8)	142,5(7)	C(19)–C(20)	142,1(8)
C(7)–C(11)	142,9(8)	C(19)–C(23)	143,4(7)
C(8)–C(9)	135,9(7)	C(20)–C(21)	134,4(8)
C(10)–C(11)	136,4(8)	C(22)–C(23)	136,3(8)
C(5)–N(1)–C(1)	118,7(5)	C(13)–N(3)–C(17)	118,9(5)
C(5)–N(1)–C(6)	121,2(5)	C(13)–N(3)–C(18)	121,9(5)
C(1)–N(1)–C(6)	120,1(5)	C(17)–N(3)–C(18)	119,2(5)
C(10)–N(2)–C(9)	120,2(5)	C(22)–N(4)–C(21)	118,3(5)
C(10)–N(2)–C(12)	121,2(5)	C(22)–N(4)–C(24)	121,2(5)
C(9)–N(2)–C(12)	118,6(5)	C(21)–N(4)–C(24)	120,5(5)
C(2)–C(1)–N(1)	121,2(5)	C(14)–C(13)–N(3)	120,8(5)
C(1)–C(2)–C(3)	121,8(5)	C(13)–C(14)–C(15)	122,7(5)
C(2)–C(3)–C(7)	123,0(4)	C(19)–C(15)–C(16)	123,3(4)
C(2)–C(3)–C(4)	114,9(5)	C(19)–C(15)–C(14)	123,0(4)
C(7)–C(3)–C(4)	122,1(4)	C(16)–C(15)–C(14)	113,7(5)
C(5)–C(4)–C(3)	120,0(5)	C(17)–C(16)–C(15)	122,5(5)
N(1)–C(5)–C(4)	123,3(5)	C(16)–C(17)–N(3)	121,3(5)
C(3)–C(7)–C(8)	122,9(4)	C(15)–C(19)–C(20)	122,9(5)
C(3)–C(7)–C(11)	122,8(5)	C(15)–C(19)–C(23)	122,5(4)
C(8)–C(7)–C(11)	114,2(5)	C(20)–C(19)–C(23)	114,7(5)
C(9)–C(8)–C(7)	122,4(5)	C(21)–C(20)–C(19)	122,0(5)
C(8)–C(9)–N(2)	120,4(5)	C(20)–C(21)–N(4)	121,9(5)
N(2)–C(10)–C(11)	120,6(5)	N(4)–C(22)–C(23)	122,7(5)
C(10)–C(11)–C(7)	122,1(5)	C(22)–C(23)–C(19)	120,5(5)

O...H...O- und O...H...Cl-Brückenbindungsabstände

O(1)–O(4)	274,0(9)	O(2)–Cl(2)	319,1(5)
O(2)–O(3)	277,8(3)	O(3)–Cl(1)	324,3(8)
O(1)–Cl(2)	330,1(7)	O(4)–Cl(1)	320,7(6)
O(2)–Cl(1)	309,5(6)	O(4)–Cl(2)	313,3(6)

Tab. II. Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] in N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-chlorid-dihydrat.

nem Tellur und überschichtet das Filtrat mit 25 ml Diethylether. Nach sechs Wochen haben sich in dem ruhiggestellten Ansatz bläuliche, metallisch glänzende Nadeln gebildet, die man filtriert, mit Diethylether wäscht und kurze Zeit i. Vak. trocknet. Ausbeute 20%.

$C_{12}H_{14}N_2Cl \cdot 2H_2O$ (255,72)

Ber. C 55,92 H 7,04 N 10,77%,

Gef. C 56,09 H 7,03 N 10,77%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung.

Tab. III. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Parameter U_{eq} für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei -70°C für $\text{N,N}'$ -Dimethyl-4,4'-bipyridinium-chlorid-dihydrat. U_{eq} in $\text{\AA}^2$ berechnet nach [18], bezogen auf den Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U_{eq} \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cl(1)	3695(1)	3298(1)	1815(4)	49(1)
Cl(2)	1252(1)	4216(1)	9911(4)	51(1)
O(1)	1087(3)	3166(2)	6595(11)	55(1)
O(2)	2907(3)	3848(2)	8090(8)	47(1)
O(3)	3858(3)	4317(2)	5122(14)	62(2)
O(4)	2022(3)	3633(2)	3670(9)	53(1)
N(1)	1010(3)	221(2)	5652(10)	35(1)
N(2)	3927(3)	2364(2)	6371(11)	35(1)
C(1)	804(3)	785(2)	5832(11)	36(2)
C(2)	1355(3)	1204(2)	6035(13)	34(2)
C(3)	2171(3)	1078(2)	6008(11)	28(1)
C(4)	2359(4)	481(2)	5821(13)	36(2)
C(5)	1776(3)	84(2)	5655(11)	41(2)
C(6)	403(3)	-223(2)	5401(14)	46(2)
C(7)	2760(3)	1511(2)	6116(12)	29(1)
C(8)	2585(3)	2109(2)	6271(12)	31(2)
C(9)	3152(3)	2517(2)	6411(11)	33(1)
C(10)	4135(3)	1803(2)	6137(11)	36(2)
C(11)	3578(4)	1384(2)	6004(13)	34(1)
C(12)	4521(3)	2820(2)	6538(13)	43(2)
N(3)	1003(3)	2252(2)	1182(11)	35(1)
N(4)	3961(3)	135(2)	322(10)	34(1)
C(13)	808(3)	1683(2)	979(11)	34(1)
C(14)	1373(4)	1273(2)	784(12)	30(1)
C(15)	2190(3)	1407(2)	780(11)	30(1)
C(16)	2352(3)	2007(2)	922(11)	32(2)
C(17)	1781(3)	2406(2)	1119(11)	34(2)
C(18)	403(4)	2702(2)	1440(15)	49(2)
C(19)	2783(3)	981(2)	648(11)	28(1)
C(20)	3595(3)	1115(2)	650(12)	34(2)
C(21)	4148(3)	706(2)	481(10)	33(2)
C(22)	3197(3)	-14(2)	300(12)	38(2)
C(23)	2608(3)	380(2)	460(12)	33(2)
C(24)	4579(3)	-299(2)	102(13)	41(2)

	MV Ber.	(MV) ⁺ Ber.	Exp. ^a	(MV) ²⁺ Ber.	Exp. ^b
N ₁ -C ₈	145,7	148,3	147,3–147,5	151,3	140,9–146,6
N ₁ -C ₂	138,9	136,3	136,3–136,9	134,1	134,4–135,2
C ₂ -C ₃	133,1	135,0	136,0–136,2	137,4	135,5–140,6
C ₃ -C ₄	147,3	142,8	142,2–143,0	138,9	138,2–140,8
C ₄ -C ₇	136,2	142,7	141,9–142,5	149,2	145,4–147,6
C ₂ -N ₁ -C ₆	117,4–119,0	119,6	118,7–118,9	120,8	119,9–120,9
C ₃ -C ₂ -N ₁	122,9	121,8	120,8–121,2	121,0	118,2–121,5
C ₃ -C ₄ -C ₅	116,9	118,0	113,7–114,9	119,1	116,5–118,8
ω	0,9	11,6	≈ 0	61,0	≈ 0

Tab. IV. Berechnete und experimentelle Geometrien des MV, (MV)⁺ und (MV)²⁺. Bindungslängen in [pm], Bindungswinkel in [Grad].

^a Diese Arbeit; ^b Ref. 8.

- [1] L. Michaelis, *Biochem. Z.* **250**, 564 (1932).
- [2] L. Michaelis, E. S. Hill, *J. Gen. Physiol.* **16**, 859 (1933); *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 1481 (1933).
- [3] L. A. Summers, *Adv. Heterocycl. Chem.* **35**, 281 (1984).
- [4] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **102**, 1347 (1990); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29**, 1304 (1990).
- [5] R. Bauer, C. Königstein, *Z. Naturforsch.* **48b**, 461 (1993).
- [6] K. Eichinger, P. Nussbaumer, R. Vytlačil, *J. Chem. Res. (M)* **1987**, 1063.
- [7] I. Thanos, H. Simon, *Angew. Chem.* **98**, 455 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 462 (1986).
- [8] J. Russell und S. C. Wallwork, *Acta Crystallogr.* **B 28**, 1527 (1972).
- [9] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **104**, 564 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **105**, 550 (1992).
- [10] R. Elofson, R. Edsberg, *Can. J. Chem.* **35**, 646 (1957).
- [11] S. V. Kovaleva, V. P. Gladyshev, *Russ. J. Phys. Chem.* **56**, 1435 (1982).
- [12] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [13] A. Das, J. C. Jeffery, J. P. Maher, J. A. McCleverty, E. Schatz, M. D. Ward, G. Wollermann, *Inorg. Chem.* **32**, 2145 (1993).
- [14] G. M. Sheldrick, SHELX-86, SHELX-93, Programs for Crystal Structure Determinations, Göttingen (1986), (1993).
- [15] E. Keller, SCHAKAL-86, A FORTRAN-Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [16] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A 24**, 321 (1968).
- [17] D. T. Cromer, J. B. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [18] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).
- [19] Gaussian 92, Revision A, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (1992).
- [20] M. Brumm, Diplomarbeit, Universität Marburg (1991).
- [21] A. Almennigen, O. Bastiansen, L. Fernholt, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, S. Sandal, *J. Mol. Struct.* **128**, 59 (1985).
- [22] G. P. Charbonneau, Y. Delugeard, *Acta Crystallogr.* **B 32**, 1420 (1976).
- [23] E. Zintl, J. Goubeau, W. Z. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. A*, **154**, 1 (1931).