

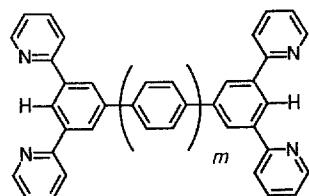
- c) M. A. Calvo, A. M. M. Lanfredi, L. A. Oro, M. T. Pinillos, C. Tejel, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *ibid.* **1993**, *32*, 1147; d) F. Tinti, M. Verdaguera, O. Kahn, J.-M. Savariault, *ibid.* **1987**, *26*, 2380.
 [14] W. E. Hatfield, *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 1985.

[15] Dies mag auf eine über die Polymerschicht ausgedehnte 2-D-Austauschwechselwirkung hinweisen. Wir können jedoch nicht bestimmen, ob der effektive Austauschweg über pz oder CA geht. Wir haben die Daten auch mit dem 1-D-Modell analysiert und fanden die Austauschparameter $J = -2.99 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.08$, $\rho = 7.68\%$. Die Dimensionalität der Wechselwirkung kann daher nicht sicher angegeben werden.

[16] C. Robl, S. Hentschel, G. J. McIntyre, *J. Solid State Chem.* **1992**, *96*, 318; S. R. Breeze, S. Wang, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5981.

[17] Sammlung und Verfeinerung der Daten wie bei **1**. Kristalldaten: $\text{CuCl}_2\text{O}_6\text{C}_6\text{H}_8$, $M = 334.60$, triklin, Raumgruppe $P\bar{I}$, $a = 7.672(1)$, $b = 7.780(2)$, $c = 5.108(1)\text{\AA}$, $\alpha = 99.89(2)$, $\beta = 98.41(1)$, $\gamma = 100.25(2)$, $V = 290.63(9)\text{\AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.912 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$, $F(000) = 167$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 23.56 \text{ cm}^{-1}$, $T = 23^\circ\text{C}$. Kristallgröße: $0.15 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}$, $\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$; $N_{\text{obs.}} = 1422$, 1049 ; $n = 80$; $R = 0.029$, $R_w = 0.037$ [18].

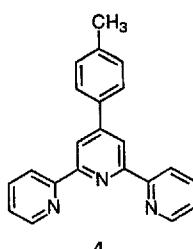
[18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58273 angefordert werden.



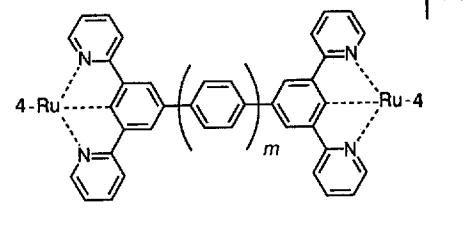
1-H₂ : $m = 0$

2-H₂ : $m = 1$

3-H₂ : $m = 2$



4



5n+ : $m = 0$

6n+ : $m = 1$

7n+ : $m = 2$

die Metallzentren durch einen 4,4"-Terphenyldiylyl- bzw. 4,4'"-Quaterphenyldiylyl-Liganden verbunden, und die Komplexe werden durch die vier zusätzlichen an die Metallzentren gebundenen Pyridineinheiten stabilisiert.

Die UV/VIS-Daten der Diruthenium(II)-komplexe und einige ihrer signifikantesten elektrochemischen Parameter finden sich in Tabelle 1. Alle drei Verbindungen zeigen eine intensive Absorptionsbande im sichtbaren Bereich (500–550 nm), die einem

Tabelle 1. UV/VIS-Daten, elektrochemische Parameter und Komproportionierungskonstanten K_e für die Dirutheniumkomplexe 5^{2+} , 6^{2+} und 7^{2+} .

Komplex	Absorption [a] λ_{max} [nm] ($\varepsilon \times 10^{-4} [\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}]$)	Oxidation $E_{1/2}$ [b]	Reduktion $E_{1/2}$ [b]	K_e [d]
5^{2+}	543 (3.06), 516 (3.06), 287 (11.29), 220 (6.75)	0.505, 0.340	-1.55	690
6^{2+}	513 (3.53), 369 (5.65), 287 (12.7), 243 (7.12), 223 (7.13)	1.39 [c], 0.510	< -1.5	16
7^{2+}	511 (3.50), 374 (5.77), 288 (13.23), 243 (8.11), 228 (8.44)	1.39 [c], 0.515	< -1.5	6

[a] In CH_3CN . [b] [V] gegen SCE in CH_3CN . [c] Irreversible Zwei-Elektronenwelle der Reaktion $\text{Ru}^{\text{III}},\text{Ru}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{IV}},\text{Ru}^{\text{IV}} + 2e^-$. [d] Aus spektroelektrochemischer Titration. Die Ungenauigkeit beträgt $\pm 2\%$.

Metall → Ligand-Charge-Transfer-Übergang entspricht. Wie erwartet sind außerdem UV-Banden vorhanden, die von Übergängen innerhalb der Liganden herrühren. Die Reduktionspotentiale der Verbindungen sind wesentlich niedriger ($< -1.5 \text{ V}$) als die klassischen Rutheniumkomplexe mit sechs koordinierenden N-Atomen wie $[\text{Ru}(\text{terpy})]^2+$ [16] (terpy = 2,2',6',2"-Terpyridin, $E = -1.25 \text{ V}$). Es sollte betont werden, daß diese Reduktionen sehr wahrscheinlich am Liganden lokalisiert sind. Da das N_6C -Koordinationspolyeder wegen des starken Donorcharakters der $\sigma\text{-C-Ru}$ -Bindung die Komplexe zu sehr viel schwächeren Elektronenacceptoren macht, als es ihre N_6 -Gegenstücke sind [12, 13], ist in ihnen die Oxidation von Ru^{II} zu Ru^{III} sehr

Elektronische Kopplung in starr verknüpften, N,C,N-koordinierten Dirutheniumkomplexen bis zu einer Entfernung von 20 \AA^{**}

Marc Beley, Sandrine Chodorowski-Kimmes, Jean-Paul Collin, Philippe Lainé, Jean-Pierre Launay* und Jean-Pierre Sauvage*

Molekulare Systeme, die einen schnellen Elektronentransfer über große Entfernen ermöglichen, sind eine wesentliche Bedingung für die Anwendung thermischer oder photoinduzierter Ladungstrennung in der künstlichen Photosynthese^[11] und in der molekularen Elektronik^[12]. Gemischtautrale Komplexe sind die Prototypen von Molekülen, in denen ein schneller Elektronentransfer, normalerweise zwischen zwei Metallzentren und über einen verbrückenden Liganden, ablaufen kann^[13–11]. Wir konnten zeigen, daß ein Brückenligand aus zwei Rückseiten an Rückseiten gebundenen, cyclometallierenden Bipyridylbenzolen, **1**, Diruthenium- (5^{3+})^[12, 13] oder Dirosmiumkomplexe^[13] liefert, die eine intensive Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren bei einem M-M-Abstand von ca. 11 \AA zeigen. (Erwähnenswert ist, daß vor kurzem auch eine starke Intervallenzkopplung über diese Entfernung in den „[Ru(pincer-pincer)Ru]“-Systemen beobachtet wurde^[14]). Wir beschreiben nun ausgedehnte Systeme mit zwei N,C,N-Koordinationsstellen, die durch unterschiedliche aromatische Spacer verbunden sind, und zeigen, daß eine starke Wechselwirkung auch in Dirutheniumverbindungen mit sehr viel längeren Brückenliganden möglich ist. Diese enthalten bis zu vier Benzolringe und führen so zu Ru-Ru-Abständen um 20 \AA .

Im letzten Jahr wurde die Synthese der Ligandenvorläufer **2-H₂** und **3-H₂** genauso wie die ihrer Diruthenium(II)-komplexe 6^{2+} bzw. 7^{2+} kurz beschrieben^[15]. In diesen Komplexen sind

[*] Dr. J.-P. Sauvage, Dr. M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, Dr. J.-P. Collin Laboratoire de Chimie Organico-Minérale, UA 422 du CNRS Institut de Chimie, Université Louis Pasteur F-67008 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. +88 60 7312

Dr. J.-P. Launay, Dr. P. Lainé
CEMES-LOE, CNRS

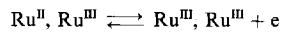
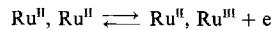
29 rue Jeanne Marvig, F-31055 Toulouse (Frankreich)
Telefax: Int. +62257999

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) gefördert. Wir danken Patrice Staub für ihre Hilfe.

leicht. Sie erfolgt bei Potentialen um +0.34 bis +0.52 V, d. h. um 0.8 V weniger anodisch als in den nicht cyclometallierten Komplexen der $[\text{RuN}_6]^{2+}$ -Familie. Der Elektronenreichtum des cyclometallierten N,C,N-Fragments ist so ausgeprägt, daß selbst das $\text{Ru}^{III}/\text{Ru}^{IV}$ -Paar klar nachgewiesen werden kann. Die zum Gleichgewicht (a) gehörende Komproportionierungskon-



stante K_c kann durch Analyse der Cyclovoltammetriedaten der beiden elektrochemischen Prozesse in Schema 1 oder durch



Schema 1.

Gleichgewichtsuntersuchungen erhalten werden^[6]. Im Fall von 5^{3+} sind die beiden Potentiale genügend unterschiedlich, um eine direkte Bestimmung von K_c zu ermöglichen^[12]. Dagegen ist im Fall von 6^{3+} und 7^{3+} nur eine einzige elektrochemische Welle beobachtbar, was eine analoge Bestimmung von K_c ausschließt. Diese gelingt jedoch mit einer Redoxtitration, in der die optische Dichte $\lg(I_0/I)$ als Funktion entweder der Menge an Oxydationsmittel oder der Elektrizitätsmenge in einer Elektrolyse bestimmt wird. Dies ist prinzipiell das von Taube et al. vor einigen Jahren beschriebene Verfahren^[6], jedoch wird die Komproportionierungskonstante mit der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, wie es an anderer Stelle beschrieben wurde^[17]. Die auf diesem Weg erhaltenen Werte finden sich ebenfalls in Tabelle 1. Wie zu erwarten, nähert sich K_c für das größere System 7^{3+} dem statistischen Wert 4.

Die Spektren der gemischtvalenten Komplexe sind in Abbildung 1 zusammengestellt. Im Fall von 5^{3+} ist das direkt aufge-

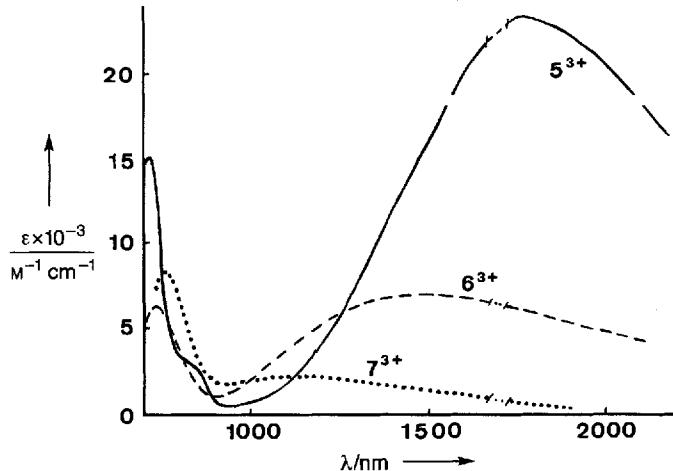


Abb. 1. Korrigierte Spektren der gemischtvalenten Zweikernkomplexe 5^{3+} , 6^{3+} und 7^{3+} , die den Intervalenzübergang zeigen.

nommene Spektrum dargestellt, da die Komproportionierungs- konstante groß genug ist. Dagegen sind für 6^{3+} und 7^{3+} die durch Subtraktion des Beitrags der homovalenten Spezies korri- gierten Spektren abgebildet. Alle Komplexe zeigen eine intensive Intervalenz-Transfer(IVT)-Bande im Nah-IR(NIR)-Bereich (Tabelle 2). Diese Bande ist bei 5^{3+} außergewöhnlich intensiv. Sie nimmt mit zunehmendem Metall-Metall-Abstand ab, bleibt aber sogar bei 7^{3+} stark.

Tabelle 2. IVT-Banden im NIR-Bereich [a] und berechnete Matrixelemente V_{ab} der vier Dirutheniumkomplexe 5^{3+} , 6^{3+} , 7^{3+} und 8^{5+} .

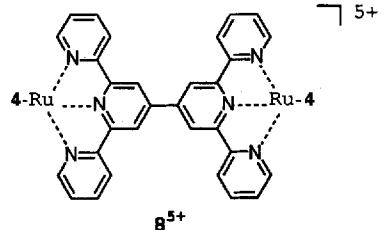
Komplex	Ru-Ru [b] [Å]	λ_{max} [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ϵ_{max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	V_{ab} [eV]
5^{3+}	11	1936	2660	22000	0.127
6^{3+}	15.5	1650	5112	6600	0.074
7^{3+}	20	1214	5714	2200	0.041
8^{5+} [c]	11	1580	4008	1620	0.047

[a] In CH₃CN. [b] Ungefähr Werte. [c] Lit. [11].

Im Fall von 6^{3+} und im besonderen von 7^{3+} kommt es zu einer teilweisen Überlappung der Intervalenzbande mit der in der Nähe liegenden Charge-Transfer-Bande. Dies schließt jedoch eine quantitative Auswertung der Daten nicht aus. So können die Spektren mit einer von Reimers und Hush^[19] vorgeschlagenen Methode wie in Lit.^[17] beschrieben in eine Summe von Gauß-Kurven zerlegt und angepaßt werden. Die Parameter der Intervalenzbanden ermöglichen unter Verwendung der Formel von Hush^[18] [Gl.(b)] die Bestimmung der Metall-Metall-Kopp-

$$V_{ab} = 2.05 \times 10^{-2} (\epsilon_{max} \tilde{\nu}_{max} \Delta\tilde{\nu}_{1/2})^{1/2} / R_{MM} \quad (\text{b})$$

lungsparameter V_{ab} , wobei V_{ab} die Kopplung in cm⁻¹, ϵ_{max} das Maximum des Absorptionskoeffizienten, $\tilde{\nu}_{max}$ die Position der Bande in cm⁻¹, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ die Halbwertsbreite (cm⁻¹) und R_{MM} der Metall-Metall-Abstand in Å ist. Zum Vergleich ist der gleiche Datensatz für den Zweikernkomplex 8^{5+} mit zwei RuN₆-Einheiten in Tabelle 2 enthalten.



Aus den V_{ab} -Werten in Tabelle 2 wird eine bei Berücksichtigung der großen Metall-Metall-Abstände (11–20 Å) in den bis-cyclometallierten Komplexen 5^{3+} , 6^{3+} und 7^{3+} starke Kopplung ersichtlich. Bemerkenswert ist der drastische Unterschied zwischen den isoelektronischen Verbindungen 5^{3+} und 8^{5+} mit sehr ähnlichen Ru-Ru-Abständen. Dagegen ist die elektronische Kopplung im nicht cyclometallierten System 8^{5+} ähnlich der in 7^{3+} (vergleichbare V_{ab} -Werte) trotz der längeren Brücke in letzterem (vier gegenüber zwei aromatischen Ringen in der verbindenden Kette).

Es ist von Interesse, die theoretischen Gründe für die genannten Unterschiede zu suchen. Wir haben daher die V_{ab} -Werte durch Extended-Hückel-Rechnungen bestimmt^[19]. Zuerst verglichen wir den Bis(N₆)-Komplex 8^{5+} mit dem Bis(N₅C)-Komplex, d. h. mit 5^{3+} . Obwohl 5^{3+} (mit PF₆⁻ als Gegenion) im Kristall einen kleinen Diederwinkel (22°) zwischen den beiden Molekülhälften aufweist [12], wurden die Rechnungen für eine planare Konformation durchgeführt. Dies vereinfacht die Diskussion sehr (eine Untersuchung des Winkeleinflusses zeigt eine Abnahme der Kopplung zwischen 0 und 20° um nur 7%). Die so erhaltenen Werte sind den experimentellen ziemlich nah (Tabelle 3) und bestätigen die größere Kopplung in der cyclometallierten Spezies. Eine Analyse der Energieniveaus und der

Tabelle 3. Experimentelle und berechnete Werte (aus Extended-Hückel-Rechnungen mit planarer Konformation des Brückenliganden) der Metall-Metall-Kopplung (in eV) für Komplexe des Typs [(terpy)Ru-Brückenligand-Ru(terpy)]ⁿ⁺; Vergleich von $\mathbf{5}^{3+}$ und $\mathbf{8}^{5+}$

Brückenligand	Komplex	V_{ab} , exp.	V_{ab} , theor.
Bis(terpy)	$\mathbf{8}^{5+}$	0.047	0.047
	$\mathbf{1}^{2+}$	0.127	0.090

Eigenvektoren ergab, daß beim Übergang von $\mathbf{8}^{5+}$ zu $\mathbf{5}^{3+}$ die Ligandenniveaus allgemein energetisch angehoben werden, was zu einer stärkeren Mischung mit den Metallorbitalen führt (dieser Effekt zeigte sich auch bei einem theoretischen Vergleich von N,N- und C,N-Donoren mit der Fenske-Hall-Methode^[20]). Da zudem die Ru-C-Bindung um 0.1 Å kürzer als die Ru-N-Bindung ist^[12], überrascht es nicht, daß eine stärkere Kopplung resultiert.

Somit kann die starke Kopplung über Bis(N,C,N)-Liganden hauptsächlich durch deren starken Elektronendonorcharakter erklärt werden. Offenbar ist der Charge-Transfer-Übergang zwischen Brückenligand und Ru^{III} für $\mathbf{5}^{3+}$, $\mathbf{6}^{3+}$ und $\mathbf{7}^{3+}$ sehr viel günstiger als für $\mathbf{8}^{5+}$, was mit dem Vorliegen ähnlicherer Orbitalenergien übereinstimmt. Eine analoge Energieangleichung bei Dirutheniumverbindungen mit terminalen cyclometallierenden Liganden und einer normalen Bis(terpy)-Brücke führt ebenfalls zu einer großen Kopplung^[21]. In unserer Studie konnte jedoch der Einfluß des N/C-Austausches mit Extended-Hückel-Methoden nicht korrekt wiedergegeben werden, weshalb wir bereits an aufwendigeren Rechnungen arbeiten, um die Beschreibung dieser Systeme zu verbessern. Ein anderes offenes Problem ist die stärkere Abnahme der Metall-Metall-Kopplung mit der Entfernung im Falle der Bis(N,C,N)-Komplexe (Abb. 2). Dies scheint eine frühere Vorhersage zu bestätigen, daß es schwierig ist, gleichzeitig eine starke Kopplung und eine geringe Abnahme der Kopplung zu erreichen^[22].

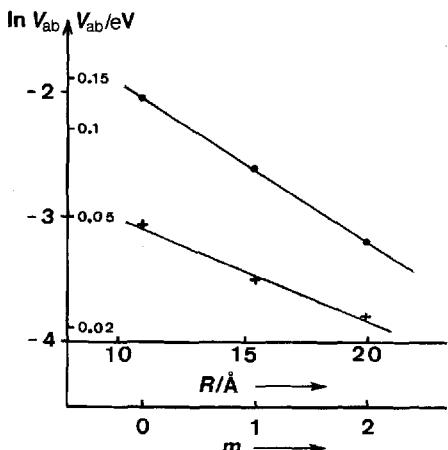


Abb. 2. Abnahme der Metall-Metall-Kopplung in den isoelektronischen Reihen der Bis(terpy) (+) und biscyclometallierten Komplexe (●).

Zusammengefaßt zeigt die vorgestellte Reihe von Zweikernkomplexen intensive elektronische Kopplungen über große Entfernungen (bis zu 20 Å) in ihren gemischvalenten Formen. Dies spiegelt einen wegen des stark reduzierenden Charakters der bis(cyclometallierten) verbrückten Systeme günstigen Ligand → Metall-Charge-Transfer-Übergang wider.

Experimentelles

Die Synthese von $\mathbf{5}^{2+}$, $\mathbf{6}^{2+}$ und $\mathbf{7}^{2+}$ wurde früher beschrieben [12,13,15]. Die Komplexe wurden in Acetonitril in einer Konzentration von 5×10^{-5} bis 1×10^{-4} M und 0.1 M NBu₄PF₆ elektrolysiert. Der Verlauf der Oxidation wurde coulometrisch verfolgt. Die UV/VIS/NIR-Spektren wurden während der Elektrolyse in 1cm-Zellen mit einem Shimadzu-UVPC-3101-Spektralphotometer aufgenommen. Die Ableitung der Komproportionierungskonstanten und die Trennung von Intervalenz- und Charge-Transfer-Banden erfolgte wie beschrieben [17].

Eingegangen am 3. März 1994 [Z 6724]

- [1] V. Balzani, F. Scandola in *Supramolecular Photochemistry* (Hrsg.: T. J. Kemp), Ellis Horwood, London, 1991.
- [2] *Molecular Electronics* (Hrsg.: G. J. Ashwell), RSP, Taunton, 1991.
- [3] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988.
- [4] W. H. Callahan, F. R. Keene, T. J. Meyer, D. J. Salmon, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1064.
- [5] C. A. Stein, N. A. Lewis, G. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2596.
- [6] D. E. Richardson, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 40; *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107; J. E. Sutton, P. M. Sutton, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1017.
- [7] S. Woitellier, J.-P. Launay, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 758.
- [8] Y. Kim, C. M. Lieber, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3990.
- [9] J. R. Reimers, N. S. Hush, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3686.
- [10] M. A. S. Aquino, F. L. Lee, E. J. Gabe, C. Bensimon, J. E. Greedan, R. J. Crutchley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5130.
- [11] J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 434.
- [12] M. Beley, J.-P. Collin, R. Louis, B. Metz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8521.
- [13] M. Beley, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4539.
- [14] J.-P. Sutter, D. M. Grove, M. Beley, J.-P. Collin, N. Veldman, A. L. Spek, J.-P. Sauvage, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1994**, *106* 1359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1282.
- [15] M. Beley, S. Chodorowski, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2933.
- [16] N. E. Tokel-Takvoryan, R. E. Hemingway, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6582.
- [17] A. C. Ribou, J.-P. Launay, K. Takahashi, T. Nihira, S. Tarutani, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1325.
- [18] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391. Die Formel befindet sich in N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 135.
- [19] Die Rechnungen wurden mit dem Extended-Hückel-Programm ICON 8 mit Rutheniumparametern von Tatsumi und Hoffmann (K. Tatsumi, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3328) durchgeführt.
- [20] E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1939.
- [21] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, S. Greulich, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1444.
- [22] C. Joachim, J.-P. Launay, S. Woitellier, *Chem. Phys.* **1990**, *147*, 131.

Eine neue Synthese von 1,2-Dihydrocyclobutaarenen **

Fumio Toda*, Koichi Tanaka, Isao Sano und Toru Isozaki

Stark gespannte aromatische Verbindungen wie Benzocyclobuten, Naphthocyclobuten und Anthrodicyclobuten^{***} sind seit langem unter strukturellen^[1] und synthetischen^[2] Gesichtspunkten interessant. Das durch Thermolyse von Benzocyclobuten leicht erhältliche 1,2-Dimethylen-3,5-cyclohexadien ist z.B. ein nützliches Zwischenprodukt bei der Synthese organischer

[*] Prof. Dr. F. Toda, Prof. Dr. K. Tanaka, I. Sano, T. Isozaki
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Ehime University
Matsuyama, Ehime 790 (Japan)
Telefax: Int. + 899/23-0672

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.

[***] Nach den IUPAC-Nomenklaturregeln sind diese Verbindungen als 1,2-Dihydrocyclobutaarene zu bezeichnen. Die hier verwendeten Namen sind allerdings gebräuchlicher.