

Kopplung zwischen Polypyridinruthenium(II)- und Methylviologen-Einheiten in π -konjugierten Hybridsystemen

Wolfgang Kaim* und Walter Matheis

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 12. Januar 1990

Key Words: Electrochemistry / Ruthenium complexes / Methylviologen, 3,3'-diaz-

Coupling between Polypyridineruthenium(II) and Methylviologen Moieties in π -Conjugated Hybrid Systems

Complexes between the novel 3,3'-diazamethylviologen chelate ligands and the $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ fragment were synthesized and characterized by cyclic voltammetry, electronic absorption spectroscopy, and electron spin resonance. Incorporation into a common π system results in strong electronic coupling between the 4,4'-bipyridinium and the tris(α -diimine) metal

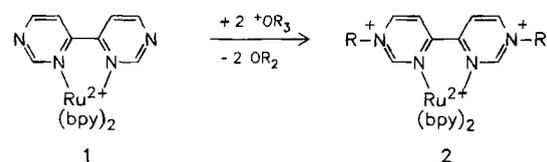
chelate functions with significantly altered spectroscopic properties. The isomeric complexes with 4,4'-di-quaternized 2,2'-bipyrazine ligands exhibit smaller electronic coupling and irreversible second reduction to a non-Kekulé system which helps to understand the superior photosensitizing properties of 2,2'-bipyrazine complexes

Schon mehrfach¹⁾ ist über Versuche berichtet worden, die vielverwendeten Redoxmediatoren vom Typ des Methylviologens ($\text{M}^{\text{V}2+}$) und die ebenfalls geschätzten Photosensibilisatoren aus der Polypyridinruthenium(II)-Reihe miteinander molekular zu verbinden, um so zu einer effektiveren Elektronenübertragung z. B. bei der lichtgetriebenen H_2 -Produktion aus Wasser²⁾ zu gelangen. Wir haben nun den durch die Synthese von Effenberger³⁾ gut zugänglichen Hybridliganden 4,4'-Bipyrimidin (2,2'- × 4,4'-Bipyridin)⁴⁾ durch (Chelat-)Komplexierung und Diquartärnierung in ein System (1) überführen können, in dem 4,4'-Dialkyl-4,4'-bipyridinium-Funktionalität und Tris(chelat)ruthenium(II)-Komplex durch Partizipation beider Einheiten an einem konjugierten π -System auf engem Raum verbunden sind. Auf die Bifunktionalität des Hybrid-

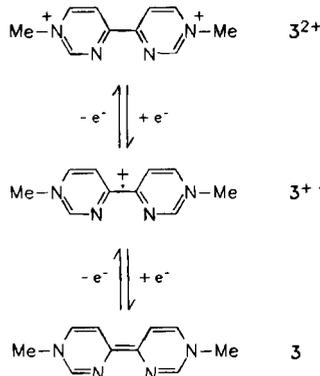
systems 4,4'-Bipyrimidin (bpm) haben Launay und Mitarbeiter⁵⁾ kürzlich im Hinblick auf Komponenten für die Molekularelektronik hingewiesen.

Ausgehend von $[(\text{bpm})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (1) führt Diquartärnierung der durch Ru(II)-Rückbindung nucleophil aktivierten⁶⁾ Zentren N(1,1') mit Trialkyloxonium-Salzen zu tiefdunkelgrünen Tetrakationen 2 (1). Auch bpm selbst läßt sich zu dem neuen 3,3'-Diazamethylviologen-Redoxsystem $3^{2+}/3^{+\cdot}/3^0$ mit stabiler Radikalzwischenstufe diquartärnieren⁷⁾ (Tab. 1); Komplexverbindungen aus π -elektronenarmen quartärnerten Heterocyclen und π -elektronenreichen Metallzentren haben aufgrund der dafür notwendigen starken π -Rückbindung einige Beachtung gefunden⁸⁾.

Komplex 2 ist als Tetrakation sehr leicht reduzierbar (Tab. 1), wobei die beiden ersten Elektronen mit etabliertem^{4a)} Potentialabstand von ca. 0.6 V (Abb. 1) reversibel in das niedrigliegende π^* -Orbital des bpm-Brückenliganden eingelagert werden. ESR-Linienbreite (2.0 mT) und der g -Faktor von 1.9963 für die paramagnetische Zwischenstufe $2^{+\cdot}$ sind mit dieser Interpretation in Einklang^{4b)}. Da 2 bei +1.85 V noch (irreversibel) oxidiert wird



R = Me, Et; bpy = 2,2'-Bipyridin



(Z-Konfiguration)

(1)

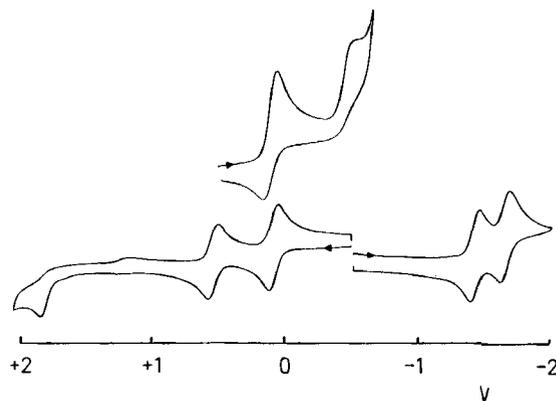


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von 2 (unten, -0.5 V bis $+2.05$ V, -0.5 V bis -2.0 V) und 5 (oben, $+0.5$ V bis -0.65 V gegen Kalomelektrode) in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1$ M $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$

Die Verbindungen (2)(PF₆)₄ [R = Me] und (5)(PF₆)₄ konnten entsprechend mit Ausbeuten von 75% bzw. 64% dargestellt werden.

(2)(PF₆)₄ [R = Me]: C₃₀H₂₈F₂₄N₈P₄Ru (1181.1)
Ber. C 30.50 H 2.39 N 9.48
Gef. C 30.46 H 2.50 N 9.58

(5)(PF₆)₄: C₃₂H₃₂F₂₄N₈O₄Ru
Ber. C 31.78 H 2.67 N 9.26
Gef. C 31.52 H 2.74 N 9.50

CAS-Registry-Nummern

1: 96211-92-6 / 2(PF₆)₄ (R = Me): 126544-23-8 / 2(PF₆)₄ (R = Et): 126544-25-0 / 3: 126544-21-6 / 4: 85335-53-1 / 5(PF₆)₄: 126544-27-2 / bpm: 34671-83-5 / bpz: 10199-00-5 / MV⁺⁺: 25239-55-8

- ¹⁾ ^{1a)} B. P. Sullivan, H. Abruna, H. O. Finklea, D. J. Salmon, J. K. Nagle, T. J. Meyer, H. Sprintschnik, *Chem. Phys. Lett.* **58** (1978) 389. — ^{1b)} M. I. Attalla, G. A. Lawrance, L. A. Summers, *Trans. Met. Chem. (Weinheim, Ger.)* **10** (1985) 356. — ^{1c)} H. Rau, R. Frank, G. Greiner, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 2476. — ^{1d)} E. Danielson, C. M. Elliott, J. W. Merkert, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2519. — ^{1e)} L. F. Cooley, C. E. L. Headford, C. M. Elliott, D. F. Kelley, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6673. — ^{1f)} J. S. Krueger, J. E. Mayer, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8232. — ^{1g)} H. Dürr, U. Thiery, P. P. Infelta, A. M. Braun, *New J. Chem.* **13** (1989) 575. — ^{1h)} J.-P. Collin, S. Guilerez, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 776.

- ²⁾ ^{2a)} A. Juris, F. Barigelletti, S. Campagna, V. Balzani, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **84** (1988) 85 und dort zitierte Literatur. — ^{2b)} T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **22** (1989) 163.
³⁾ F. Effenberger, *Chem. Ber.* **98** (1965) 2260.
⁴⁾ ^{4a)} S. D. Ernst, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 1520. — ^{4b)} W. Kaim, S. Ernst, V. Kasack, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 173.
⁵⁾ G. Tapolsky, F. Robert, J. P. Launay, *New J. Chem.* **12** (1988) 761.
⁶⁾ W. Kaim, B. Olbrich-Deußner, R. Groß, S. Ernst, S. Kohlmann, C. Bessenbacher in *Importance of Paramagnetic Organometallic Species in Activation and Catalysis* (Hrsg. M. Chanon), S. 283, Verlag Kluwer, Dordrecht 1989.
⁷⁾ Vgl. H.-D. Hausen, A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2059 und *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84** (1988) 3207.
⁸⁾ ^{8a)} J. F. Wishart, A. Bino, H. Taube, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3318. — ^{8b)} T. D. Westmoreland, H. LeBozec, R. W. Murray, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5952. — ^{8c)} P. Chen, M. Curry, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 2271.
⁹⁾ E. M. Kober, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 106.
¹⁰⁾ ^{10a)} H. E. Toma, P. R. Auburn, E. S. Dodsworth, M. N. Golovin, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 4257. — ^{10b)} A. Mills, E. Dodsworth, G. Williams, *Inorg. Chim. Acta*, **150** (1988) 101. — ^{10c)} K. Shinozaki, Y. Kaizu, H. Hirai, H. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3675. — ^{10d)} K. Shinozaki, O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, M. Sumitami, K. Yoshihara, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3680. — ^{10e)} G. Neshvad, M. Z. Hoffman, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 2445.
¹¹⁾ Vgl. H. Dürr, G. Dörr, K. Zengerle, E. Mayer, J.-M. Curchod, A. M. Braun, *Nouv. J. Chim.* **9** (1985) 717, oder Y. Kawanishi, N. Kitamura, S. Tazuke, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 2968.

[12/90]