

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

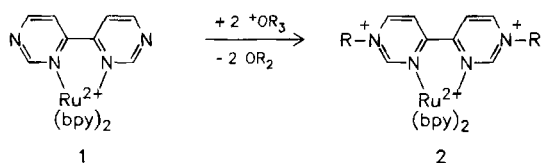
chelate functions with significantly altered spectroscopic properties. The isomeric complexes with 4,4'-di-quaternized 2,2'-bipyrazine ligands exhibit smaller electronic coupling and irreversible second reduction to a non-Kekulé system which helps to understand the superior photosensitizing properties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

Schon mehrfach¹⁾ ist über Versuche berichtet worden, die vielverwendeten Redoxmediatoren vom Typ des Methylviologens (MV^{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-

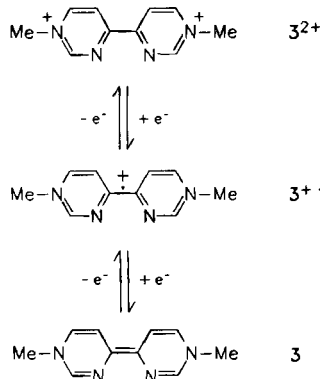
systems 4,4'-Bipyrimidin (bpm) haben Launay und Mitarbeiter⁵⁾ kürzlich im Hinblick auf Komponenten für die Molekularelektronik hingewiesen.

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 quartärnierten 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)

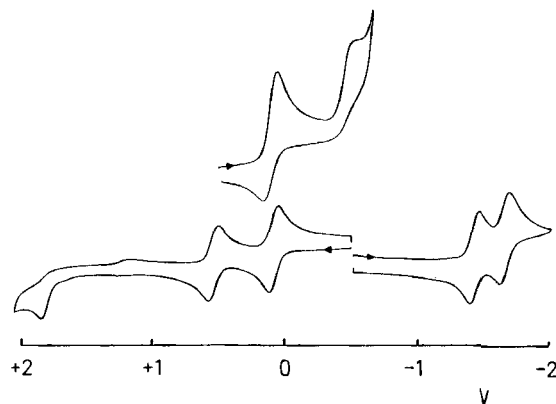


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von 2 (unten, -0.5 V bis $+2.05$ V, -0.5 V bis -2.0 V) und 5 (oben, $+0.5$ V bis -0.65 V gegen Kalomelektrode) in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1$ M $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$

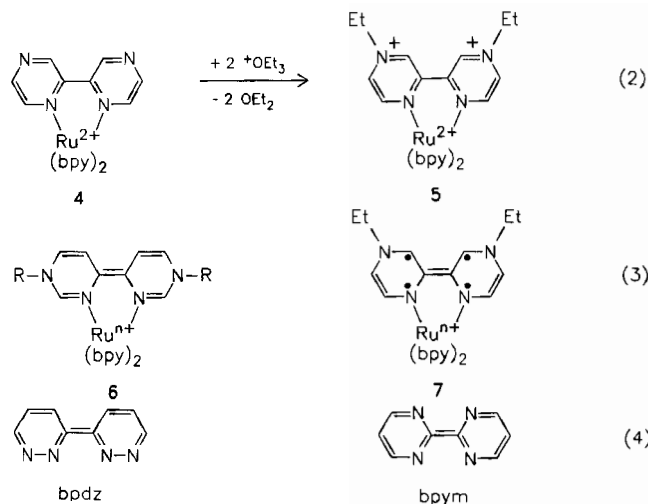
[Ru(II) → Ru(III), Abb. 1], resultiert eine aufgrund der Diquartärnierung (Ladungseffekt) stark bathochrom verschobene Metall-Ligand-Charge-Transfer-(MLCT)-Absorption d[Ru(II)] → π*(bpm) (Abb. 2); die Möglichkeit der Lumineszenz aus diesem angeregten Zustand konnte daher nicht mehr untersucht werden.

Tab. 1. Spektroskopische Daten von tetrakationischen Komplexen und diquartärnerten Ligand-Radikalkationen^{a)}

	E_{red1}	E_{red2}	E_{ox}	λ_{max}	g (red. Form)
1 ^{4a)}	-0.67	-1.30 ^{b)}	+1.45	526 506 sh 427	d → π* (bpm) 1.9973 d → π* (bpy)
2	+0.54	+0.08 ^{c)}	+1.85 (i) ^{d)}	757 690 sh 392	(lg ε = 3.46) 1.9963 d → π* (bpm) d → π* (bpy) (lg ε = 3.99)
MV ²⁺	-0.85	-	-0.44	603 ^{e)} 395	2.0033 ^{f)}
3 ⁺	-0.46	-	+0.03	528 ^{e)} 381	2.0035 ^{f)}
4 ^{4a)}	-0.91	-1.45	+1.49	473 414	d → π* (bpz) 1.9910 d → π* (bpy)
5	+0.13	-0.47 ^{g)}	> +1.9	538 389	d → π* (bpz) 1.9834 d → π* (bpy)

^{a)} Redoxpotentiale in V gegen SCE aus Cyclovoltammetrie (100 mV/s) in CH₃CN/0.1 M nBu₄N⁺ ClO₄⁻ an Glaskohlenstoff-Arbeits-elektrode. Absorptionsmaxima in nm von Lösungen in Acetonitril. g -Faktor der einelektronenreduzierten Form aus ESR-Messungen bei Raumtemperatur in Acetonitril. — ^{b)} Weitere reversible Reduktionsstufen bei -1.59 und -1.74 V (bpy-Liganden). — ^{c)} Weitere reversible Reduktionsstufen bei -1.41 und -1.64 V (bpy-Liganden). — ^{d)} Irreversible Stufe (anodisches Peakpotential). — ^{e)} Maximum einer stark strukturierten Bande. — ^{f)} Hyperfeinstrukturiertes Signal. — ^{g)} Irreversible Stufe (kathodisches Peakpotential).

Wird statt **1** der isomere Komplex [(bpz)Ru(bpy)₂]²⁺ (**4**) des 2,2'-Bipyrazins (bpz) diquartärnert (**5**), so findet eine geringere Erleichterung der ersten Reduktion statt; entsprechend ist die langwellige Verschiebung der MLCT-Absorption weit weniger ausgeprägt (Tab. 1). Auch hier erfolgt die erste Elektroneneinlagerung überwiegend im π*-Niveau des Heterocyclus, wenn auch der g -Faktor



von 5^{••} schon ungewöhnlich klein ist^{4b)}, die Zweitreduktion ist dann jedoch völlig irreversibel (Abb. 1).

Ursache für die auch im Hinblick auf die Photosensibilisator-Fähigkeiten von RuL₃²⁺ (Lit.^{1,2)} offenbar unterschiedlich starke Kopplung zwischen chelatgebundenem Metall und freien N-Koordinationsstellen ist die unterschiedliche N-Alternanz in bpm- und bpz-Komplexen; eine Elektronenpaar-Formulierung von Ligand-reduzierten Zuständen wie in **6** (effektive Kopplung) für System **2** ist bei **5** wegen der Nicht-Kekulé-Struktur nicht mehr möglich. Da MLCT-Anregung die Bildung reduzierter Liganden beinhaltet^{2,4)}, bedeutet die Unmöglichkeit der klassischen Formulierbarkeit eines 4,4'-Dialkyl-2,2',4,4'-tetrahydro-2,2'-bipyrazylidens **7** (irreversible Zweitreduktion von **5**!), daß eine Desaktivierung des MLCT-angeregten Komplexes von **4** durch vibronische Wechselwirkung⁹⁾ mit koordinierenden Elektrophilen¹⁰⁾ (Lösungsmittel) nicht so leicht möglich ist wie im Falle von **1**. Tatsächlich handelt es sich bei Tris(chelat)ruthenium-Komplexen des bpz und auch des verwandten 3,3'-Bipyridazins (bpdz) um wesentlich effizientere Photosensibilisatoren als bei den isomeren 4,4'- (bpm-) und 2,2'-Bipyrimidin- (bpyzm-)Analogen (**3**, **4**)^{2a,4a,11)}.

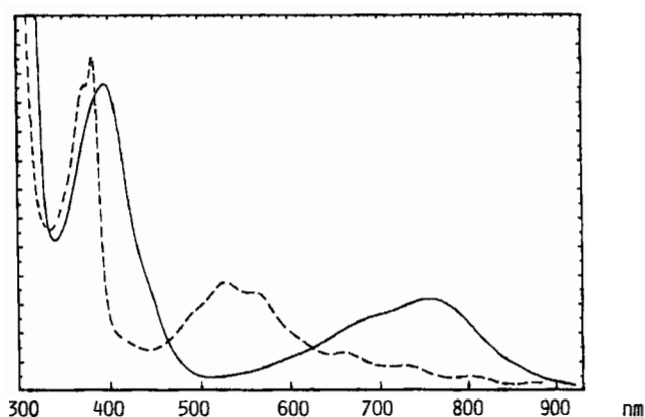


Abb. 2. Absorptionsspektren von **2** (—) und 3,3'-Diazamethylviologen-Radikalkation **3**^{•+} (---) in Acetonitril (Intensitätsskalen verschieden)

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk gefördert. Der Degussa AG danken wir für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und allgemeine Arbeitsweise sind kürzlich beschrieben worden⁴⁾.

Diquartärnierung von bpm³⁾ zu (3²⁺)(BF₄)₂ (korrekte analytische Daten) erfolgte auf etabliertem Wege⁷⁾ durch Meerwein-Alkylierung in 1,2-Dichlorethan.

Darstellung von (2)(PF₆)₄ [R = Et]: Eine Lösung von 90 mg (0.12 mmol) **1**^{4a)} in 20 ml Acetonitril wurde zu einer Lösung von 220 mg (0.89 mmol) Triethyloxonium-hexafluorophosphat in 30 ml 1,2-Dichlorethan getropft. Nach eintägigem Erhitzen unter Rückfluß wurde der grüne Niederschlag abgetrennt, in Acetonitril gelöst, mit Dichlorethan ausgefällt und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 93 mg (72%).

C₃₂H₃₂F₂₄N₈P₄Ru (1209.0) Ber. C 31.78 H 2.67 N 9.26
Gef. C 31.54 H 2.75 N 9.05

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]