

ZUR KOMPLEXCHEMIE VON 4-ZENTREN- π -SYSTEMEN

VIII*. ESR-UNTERSUCHUNGEN AN HETEROBUTADIEN-CHELATEN. I. KALIUM-(DIAZABUTADIEN-TETRACARBONYL-METALLATE)

K.D. FRANZ, H. TOM DIECK, U. KRYNITZ ** und I.W. RENK ***

Fachbereich Chemie der Universität Frankfurt/Main (Deutschland)

(Eingegangen den 16. Mai 1973)

Summary

Glyoxal- and diacetyl-bis(imine)metal tetracarbonyls ($RN=CR'-CR'=NR$)- $M(CO)_4$ ($M = Cr, Mo, W$) are reduced with potassium in DME to give paramagnetic mono-anions. Their high-resolution ESR spectra show the hyperfine splittings of the magnetically active ligand atoms as well as the satellites of the metal isotopes ^{53}Cr , $^{95,97}Mo$ and ^{183}W . The coupling constants are discussed with respect to π -bonding mechanisms.

Zusammenfassung

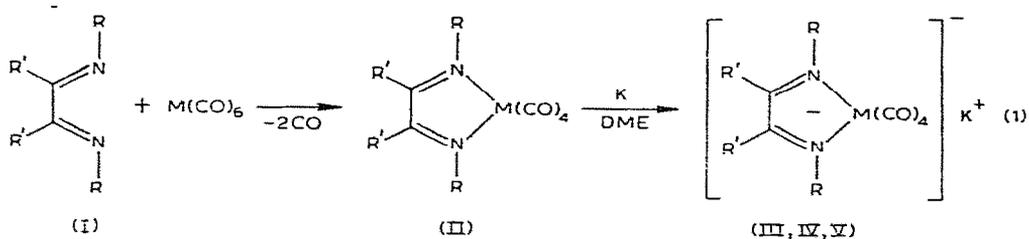
Glyoxal- und Diacetyl-bis(imin)-metall-tetracarbonyle ($RN=CR'-CR'=NR$)- $M(CO)_4$ ($M = Cr, Mo, W$) lassen sich mit Kalium in DME zu paramagnetischen Monoanionen reduzieren. Deren hochaufgelöste ESR-Spektren zeigen neben den Hyperfeinaufspaltungen der magnetisch aktiven Ligandenatome auch die Satelliten der Metallisotope ^{53}Cr , $^{95,97}Mo$ und ^{183}W . Die Kopplungskonstanten werden im Hinblick auf π -Bindungsmechanismen diskutiert.

1,4-Diazabutadiene (I) stabilisieren Metalle in niedrigen Oxidationsstufen aufgrund ihrer günstigen Rückbindungseigenschaften[2]. Die grosse Variationsbreite möglicher Substituenten R, R' und die, z.B. gegenüber 2,2'-Bipyridyl, leichtere theoretische Beschreibbarkeit des 4-Zentren- π -Systems machen sie diesem und ähnlichen Liganden überlegen. Ausserdem zeigen zahlreiche Komplexe (II) der Diazabutadiene niedrigere Reduktionspotentiale als solche mit 2,2'-Bipyridyl [2,3]. Die Reversibilität der polarographischen Reduktion in aprotischen Lösungsmitteln legt die ESR-Untersuchung ihrer anionischen Radikale nahe. Die Reduktion am Kaliumspiegel oder mit solvatisierten Elektronen in Dimethoxyäthan (DME) erzeugt stabile Radikalanionen, die in abgeschmolzenen Systemen mehrere Wochen haltbar sind. (Gl.1)

* VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Jetzt: Osräm GmbH, Schwabmünchen.

*** Jetzt: Kantonsspital, Universität Zürich.



Je nach Wahl der Substituenten R, R' lassen sich verhältnismässig linienarme ESR-Spektren erwarten, in denen durch Randverstärkung die Satellitenbanden nur teilweise magnetisch aktiver Kerne (z.B. Cr, Mo, W) gut auffindbar sein sollten. (Fig. 1)

Tabelle 1 gibt einen Überblick der isotropen Hyperfeinaufspaltungen in den paramagnetischen Komplexanionen^{**}. Der Ligand Ie kann, ebenso wie zahlreiche andere von uns dargestellte Diazabutadiene (R=alkyl, aryl), direkt mit Kalium reduziert werden^{**}. Wegen seines hohen Dampfdruckes ist eine konzentrationskontrollierte Radikalerzeugung im geschlossenen System unpraktisch; man erhält einfacher das hochaufgelöste Spektrum von Ie⁻ durch reduktive Spaltung des Kupferkomplexes (VIe) [4] am Kaliumspiegel (Gl. 2).

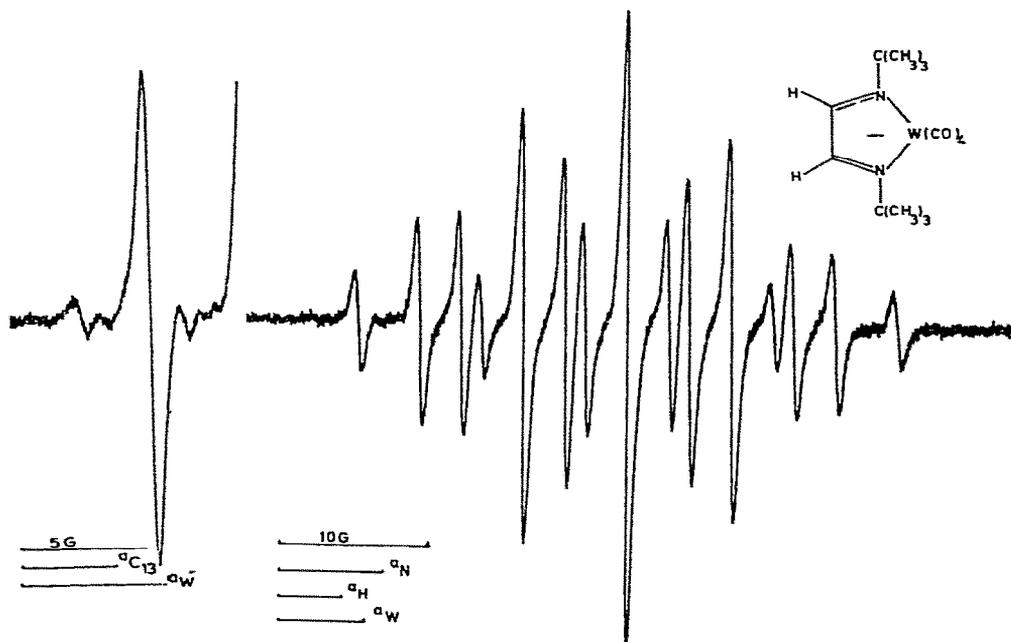
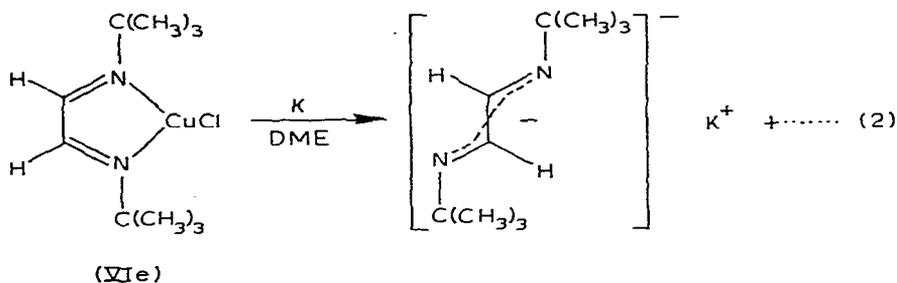


Fig. 1. ESR-Spektrum von Glyoxal-bis(t-butylimin)- $\text{W}(\text{CO})_4$ ⁻ (Ve) Gegenion K^+ , in DME, 20°C, linker Spektranden ca. 5-fach verstärkt.

* Eine Kopplung mit K^+ ($I_K=3/2$) wird bei den hier aufgeführten Verbindungen nicht gefunden. Sie tritt aber bei einigen Ligandenradikalanionen (z.B. von Glyoxal-bis(p-methoxyanil)⁻) auf.

** Ein sehr gutes Spektrum von Ie⁻ erhielten auch P. Clopath und A. v. Zelewsky [14], denen wir dies anstelle von 2,2'-Bipyridyl⁻ für ihre Untersuchungen empfohlen hatten.



Diskussion

Das ESR-Spektrum von IIIe (Fig. 2) lässt ausser den (im freien Liganden noch aufgelösten) *t*-Butyl Protonen die Aufspaltungen der Ligandenatome N und H erkennen.

Eine Analyse der Spektren von IIIa–III d ergibt gleichfalls für alle magnetisch vollständig aktiven Kerne der Liganden eine eindeutige Zuordnung, aber auch für die Metalle Cr, Mo und W mit ihren verhältnismässig wenig intensiven Satellitenlinien (vgl. Tab. 2). Wir glauben zeigen zu können, dass sich das ungepaarte Elektron nicht ausschliesslich im Liganden- π -System aufhält. Mehrfach wurde das aber für 2,2'-Bipyridyl-Komplexe und auch für III d behauptet [5,6].

Die Grösse der isotropen Metallkopplungskonstanten, auch im Vergleich

TABELLE 1

ESR-KOPPLUNGSKONSTANTEN VON DIAZABUTADIEN- $M(CO)_4$ RADIKALANIONEN (in Gauss, Gegenion K^+ , DME, 20°C)

Nr.	M	R	R'	a_N	$a_{H(R')}$	$a_{H(R)}$	a_M
IIIa	Mo	CH ₃	H	6.94	3.89	7.69	3.25
IIIb	Mo	CH ₃	CH ₃	6.25	5.26	8.18	3.0
IIIc	Mo		H	5.7	3.82	1.35 0.56 1.94	3.25
III d	Mo		CH ₃	5.67	4.44	1.25 0.69 1.97	n.b.
Ie ⁻	—	C(CH ₃) ₃	H	5.62	4.37	0.155	—
IVe	Cr	C(CH ₃) ₃	H	7.5	4.05		2.8
IIIe	Mo	C(CH ₃) ₃	H	7.05	4.25		2.9
Ve	W	C(CH ₃) ₃	H	7.07	4.2		5.8

der VIB-Metalle untereinander, ist jedoch erst im Zusammenhang mit Messwerten für andere Komplexe dieser Art diskutierbar und wird, ebenso wie die *g*-Werte (2.000 - 2.010), an anderer Stelle behandelt [7]*. MO-Rechnungen

* Die a_M sind nicht sehr gross zu erwarten, da das Metall-*s*-Orbital (a_1) in C_{2v} zu einer anderen Darstellung gehört als das einfach besetzte d/π^* -Orbital (b_2). Im [(2,2'-Bipyridyl)₃Mo]⁻ und im [(2,2'-Bipyridyl)₃Mo]⁻ finden Du Bois et al. „nur“ a_{MO} 30 G bzw. 25 G, obschon das einfach besetzte MO in beiden Fällen von a_1 -Symmetrie ist [8].

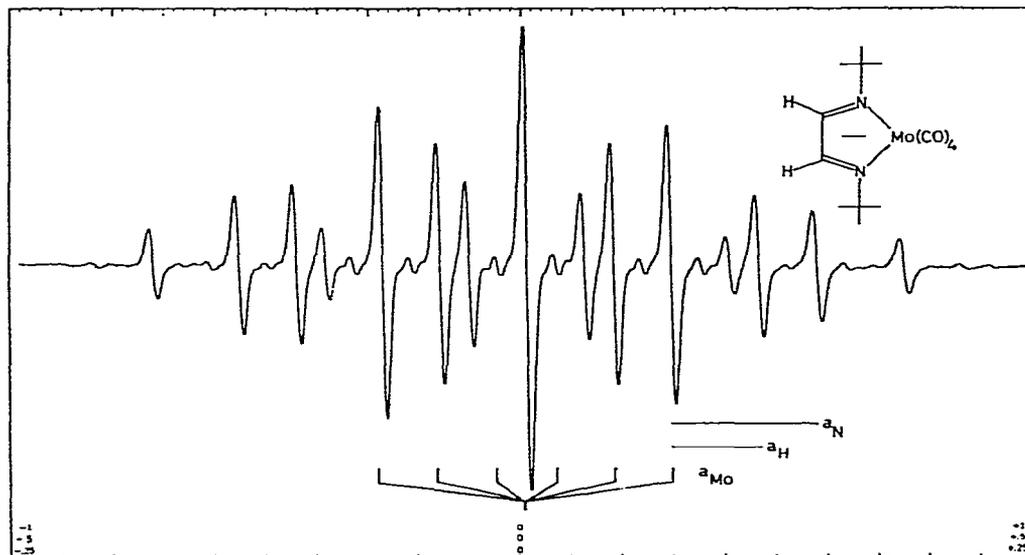


Fig. 2 ESR-Spektrum des Monoanions von Glyoxal-bis(t-butyl-imin) · Mo(C(III)e) (in DME, Gegenion K^+ , $20^\circ C$).

(CNDO/2) ergeben für ein 4-Zentren- π -System bei Koordination über die Atome 1,4 im Ψ_3 -Orbital vergrößerte Koeffizienten an 2,3, dagegen verringerte an 1,4-Position [2,9]. So findet man für Hauptgruppenmetallkomplexe von Ie^- grössere $a_{H(R')}$ der glyoxalischen Protonen als im unkoordinierten Liganden [14].

In unseren Verbindungen, in denen „back-donation“ nachweislich eine sehr grosse Rolle spielt [10], nehmen dagegen die $a_{H(R')}$ ab, die a_N steigen um 20 - 30%. Das lässt sich deuten als erhebliche Delokalisierung über das 4-Zentren- π -System hinaus (zusätzlich Spindichte tragender Nachbar: $-M(CO)_4$) [11].

Die Unterschiede der Kopplungskonstanten bei IIIa und IIIb sind innerhalb unseres Delokalisierungsbildes verständlich, da Diacetyl-bis-imin-Komplexe deutlich geringere d/π^* -Rückbindungsanteile als entsprechende Glyoxalderivate besitzen [2,10]. Die ESR-Spektren sollten daher eher denen ihrer ungebundenen Ligandenradikalanionen ähneln. So ist in IIIb a_{Mo} und a_N kleiner als in IIIa (Fig. 3).

Auch die Abnahme der Kopplungen im Ligandensystem bei IIIa–IIIe und der Anstieg der a_{Mo} stimmen mit dem Acceptorverhalten der Liganden in den

TABELLE 2

RELATIVE INTENSITÄT UND ANZAHL DER Cr-, Mo- UND W-SATELLITEN

Kern	Nat. Häufigkeit (%)	Linienzahl	Relat. Intensität (%)
^{53}Cr	9.55	4	2.64
^{95}Mo	15.78	6	5.61
^{97}Mo	9.60	6	8.33
^{183}W	14.28	2	8.33

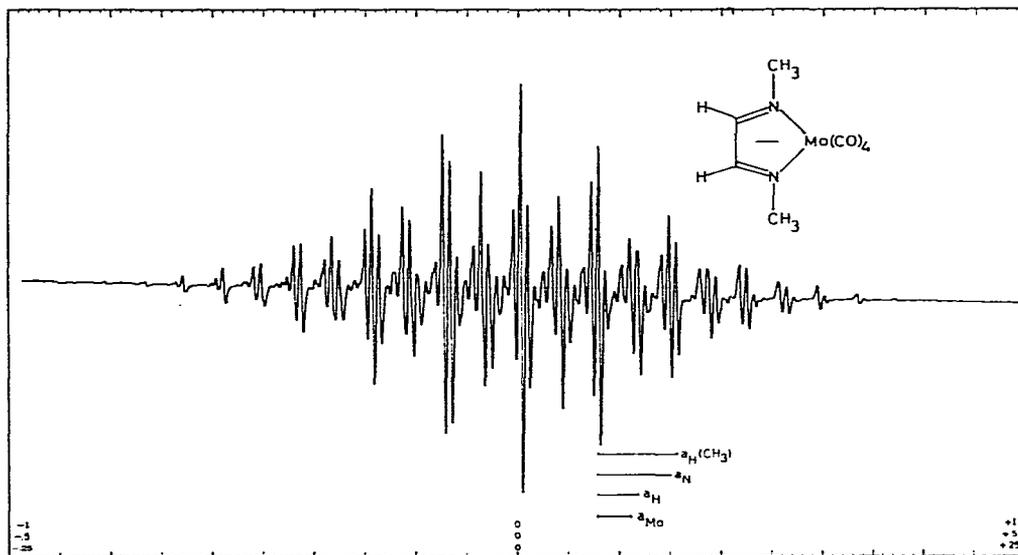


Fig. 3. ESR-Spektrum des Monoanions von Glyoxal-bis(methylimin)- $\text{Mo}(\text{CO})_4$ (in DME, Gegenion K^+ , 20°C).

Neutralkomplexen überein. Die sperrigen *t*-Butylgruppen an 1,4-Position verhindern eine optimale $d\pi^*$ -Wechselwirkung.

Die Vergrößerung des Liganden- π -Systems (IIIa–IIIc, IIIb–IIIId) durch 1,4-Phenylsubstituenten bringt nur eine geringe Abnahme entsprechender Kopplungskonstanten, was auf deren Verdrillung hindeutet. Eigenartigerweise haben Dessy et al. für IIIId bei 5 verschiedenen Sätzen von magnetisch aktiven Kernen nur zwei unterschiedliche Kopplungskonstanten „gefunden“ und damit das Spektrum „erfolgreich“ simuliert [6]. Dort wird z.B. für die am π -System stehenden 2,3-Methylgruppen nur eine Kopplungskonstante von 0.48G angenommen, obwohl in C_{2v} (Komplexsymmetrie) keine Nullkoeffizienten auftreten. Der von uns gemessene $a_{\text{H}(\text{R})}$ -Wert bei IIIId stimmt mit IIIb überein und tritt auch bei anderen Komplexen dieses Typs auf [12].

Die ESR-Spektren der anionischen Komplexe zeigen nicht nur die Delokalisation des „zusätzlichen“ Elektrons über das Ligandensystem hinaus. Bei geeigneter Wahl der *N*-Substituenten und der übrigen Metall-Liganden kann man koordinationsbedingte Konformationsänderungen und ihre Temperaturabhängigkeit sowie die hyperkonjugative und induktive Wechselwirkung von Metall-Liganden untereinander gut untersuchen [7,12].

Arbeitsvorschrift

Die Verbindungen IIa–IIe wurden bereits von uns beschrieben [2].

[Glyoxal-bis(*t*-butylimin)- $\text{M}(\text{CO})_4]^-$, $\text{M} = \text{Cr}(\text{IVe})$ $\text{M} = \text{W}(\text{Ve})$. 3 mMol $\text{M}(\text{CO})_6$ werden unter Stickstoff in 50 ml Benzol mit 0.5 g (3 mMol) Glyoxal-bis(*t*-butylimin)(Ie) [4] 8 Stdn. unter Rückfluss mit einer Hg-Hochdrucklampe (125 W) bestrahlt. Nach Filtration wird auf 20 ml eingengt, wobei die neu-

tralen Komplexe $(C_{10}H_2O N_2)M(CO)_4$ in ca. 50% Rohausbeute anfallen. Die Cr-Verbindung wird durch Sublimation ($80^\circ C, 10^{-2}$ mm) gereinigt. IR: $\nu(CO)$: 2020, 1918, 1897, 1831 cm^{-1} (Nujol); Massenspektrum (Varian CH7,70 eV): $(C_{10}H_2O N_2)Cr(CO)_4$ (Mol. gew. 332.3) % rel. Int. m/e : 330(5,5%), 331(1.0), 332(100), 333(28.0), 334(6.5).

Die Wolframverbindung wird aus Benzol analysenrein erhalten. IR: $\nu(CO)$: 2019, 1897, 1864, 1801 cm^{-1} (Nujol).

Die Reduktion zu IV bzw. V. erfolgt (wie bei IIIa–IIIe) mit Kalium in DME nach einer Standardmethode[13]. Die Analyse der Spektren erfolgte graphisch.

Dank

Diese Arbeit wurde unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie. Wir danken Herrn Prof. F. Gerson, Institut für Physikalische Chemie der Univ. Basel, für die freundliche Hilfe bei den ersten ESR-Messungen.

References

- 1 F. Hohmann, H. tom Dieck, K.D. Franz und K.A. Ostojia Starzewski, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 321.
- 2 H. tom Dieck und I.W. Renk, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 110.
- 3 H. tom Dieck und I.W. Renk, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1419.
- 4 H. tom Dieck und I.W. Renk, *Chem. Ber.*, 104 (1972) 90.
- 5 Y. Kaizu und H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45 (1972) 470.
- 6 R.E. Dessy, J.C. Charkoudian, T.A. Abels und A.L. Rheingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3947.
- 7 K.D. Franz, F. Hohmann und H. tom Dieck, in Vorbereitung.
- 8 D.W. Dubois, R.T. Iwamoto und J. Kleinberg, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6 (1972) 53.
- 9 K.D. Franz, M. Beez und H. tom Dieck, in Vorbereitung.
- 10 I.W. Renk und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1403.
- 11 Im Sinne der Karplus-Fraenkel-Relation: M. Karplus und G.K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 313.
- 12 K.D. Franz und H. tom Dieck, in Vorbereitung.
- 13 F. Gerson, G. Moshuk und M. Schwyzer, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 361.
- 14 P. Clopath und A. v. Zelewsky, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 52.