

## Elektrontransfer-katalysierte Carbonyl-Substitution

### I. Synthese und Spektroskopie von Phosphantricarbonylmetall-Komplexen der Bidiazine

Barbara Olbrich-Deussner und Wolfgang Kaim\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Niederurseler Hang,  
D-6000 Frankfurt am Main 50 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 30. Juli 1987)

#### Abstract

New phosphane tricarbonylmetal complexes  $fac-(R_3P)(CO)_3M(bdz)$  ( $R = {}^nBu$ ,  ${}^iPr$ ;  $M = Mo, W$ ) of the four isomeric bidiazine (bdz) chelate ligands 3,3'-bipyridazine, 2,2'-bipyrazine, 2,2'- and 4,4'-bipyrimidine were obtained via electron transfer catalyzed CO substitution of tetracarbonylmetal precursors in good yields. The preparative procedure involves the use of sub-stoichiometric amounts (10–20 mol%) of potassium metal to generate ESR-detectable anion radical intermediates, which then undergo selective substitution of one *cis* carbonyl group by way of hyperconjugative charge transfer from the reduced bidiazine ligand to the metal fragment. A catalytic cycle results because the ESR-detectable tricarbonyl anion radical complexes can reduce the tetracarbonyl precursors, seen from electrochemistry. Ligand-centered ETC substitution is fairly slow but proceeds by at least one order of magnitude faster than the daylight-induced process which can lead to dissociation of the partially sensitive tricarbonyls. The compounds are distinguished by long-wavelength metal-to-ligand charge transfer (MLCT) absorption bands resulting from transitions between the electron-rich metal and the low-lying  $\pi^*$  orbitals of the bidiazines. Advantages and disadvantages of the anion radical ligand-induced activation of metal fragments are discussed.

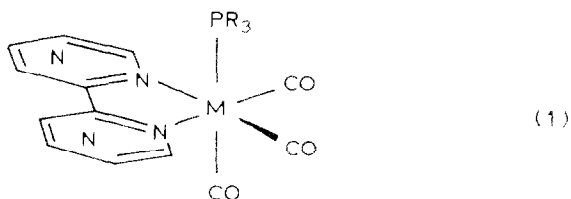
#### Zusammenfassung

Neue Phosphantricarbonylmetall-Komplexe  $fac-(R_3P)(CO)_3M(bdz)$  ( $R = {}^nBu$ ,  ${}^iPr$ ;  $M = Mo, W$ ) der vier isomeren Bidiazin- (bdz)-Chelatliganden 3,3'-Bipyridazin, 2,2'-Bipyrazin, 2,2'- und 4,4'-Bipyrimidin konnten in guten Ausbeuten über eine Elektrontransfer-katalysierte CO-Substitution aus Tetracarbonyl-Verbindungen dargestellt werden. Das präparative Verfahren beinhaltet die Anwendung substöchiometrischer Mengen (10–20 Mol%) an Kalium-Metall zur Erzeugung ESR-

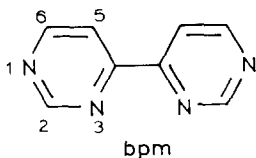
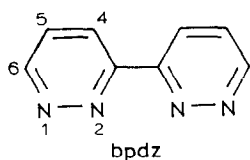
spektroskopisch nachweisbarer Radikalanion-Komplexe, welche auf Grund von hyperkonjugativ transferierter Ladung vom reduzierten Bidiazin-Liganden zum Metallfragment zur Substitution einer *cis*-ständigen CO-Gruppe aktiviert sind. Ein Katalyse-Zyklus wird dadurch möglich, dass die ebenfalls ESR-spektroskopisch charakterisierbaren substituierten Anionradikal-Produktkomplexe die Ausgangsverbindungen reduzieren können, wie aus elektrochemischen Daten hervorgeht. Die ligandenzentrierte Elektrontransfer-katalysierte Substitution verläuft relativ langsam, jedoch mindestens um eine Größenordnung schneller als die Tageslicht-induzierte Reaktion, welche zur Dissoziation der zum Teil empfindlichen Tricarbonylkomplexe führen kann. Die Produkte zeichnen sich durch langwellige Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Absorptionsbanden aus, da die erzeugten elektronreicheren Metall-Fragmente noch an die Bidiazin-Liganden mit ihren niedrig liegenden  $\pi^*$ -Orbitalen gebunden sind. Vor- und Nachteile der Radikalanionligand-induzierten Aktivierung von Metallfragmenten werden diskutiert.

## 1. Einleitung

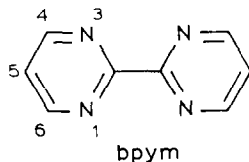
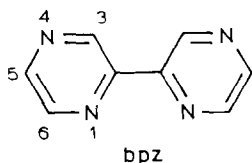
Ein reaktionsmechanistisches Konzept stellt erst dann eine sinnvolle Bereicherung dar, wenn damit nicht nur bekannte Reaktionen widerspruchsfrei interpretiert werden können, sondern wenn es auch zur Durchführung neuer, synthetisch wertvoller Reaktionen dienen kann. Im metallorganischen Bereich wird seit einigen Jahren das Konzept der Einelektronenübertragung (Single Electron Transfer, SET) zunehmend zur Erklärung von Produktverteilung, Reaktionsverlauf und ungewöhnlichen Zwischenstufen herangezogen [1–3]. Wir zeigen hier, wie Metallcarbonyl-Komplexe mit heterocyclischen Akzeptor-Liganden auf eine präparativ einfache Weise, "Elektrontransfer-katalysiert", zur Substitution bestimmter Carbonylgruppen gegen Phosphane aktiviert werden können. Die entstehenden, gemischt Donor/Akzeptor-substituierten Carbonylmittel-Komplexe sind wegen kleiner Grenzorbital-Abstände und der daraus folgenden Eigenschaften, wie etwa langwelliger Charge-Transfer-Absorptionen, zunehmend interessant [4,5]. Berichtet wird über die Darstellung neuer *fac*-Tricarbonyl-Komplexe (1) des Molybdäns und Wolframs mit den vier isomeren Bidiazin-Chelatliganden (2) [6] und Elektrontransfer-katalytisch eingeführtem Trialkylphosphan.



Die vier isomeren *a*-Diimin-Chelatliganden (2) sind zwar dem bekannten Komplexliganden 2,2'-Bipyridin verwandt, sie besitzen jedoch niedriger liegende unbesetzte  $\pi^*$ -Orbitale, was im Hinblick auf ihre Charge-Transfer-Eigenschaften von Bedeutung ist. Da jedes der vier Isomeren ein eigenes charakteristisches Koordinationsverhalten aufweist [6], besteht unabhängig von reaktionsmechanistischen



(2)

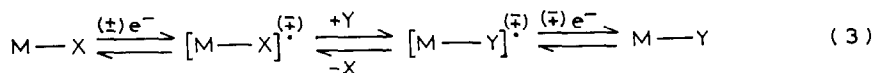


Fragestellungen ein Interesse an der Synthese neuer Komplexverbindungen dieser Liganden mit elektronenreichen Metallfragmenten.

## 2. Elektrontransfer-katalysierte Carbonyl-Substitution

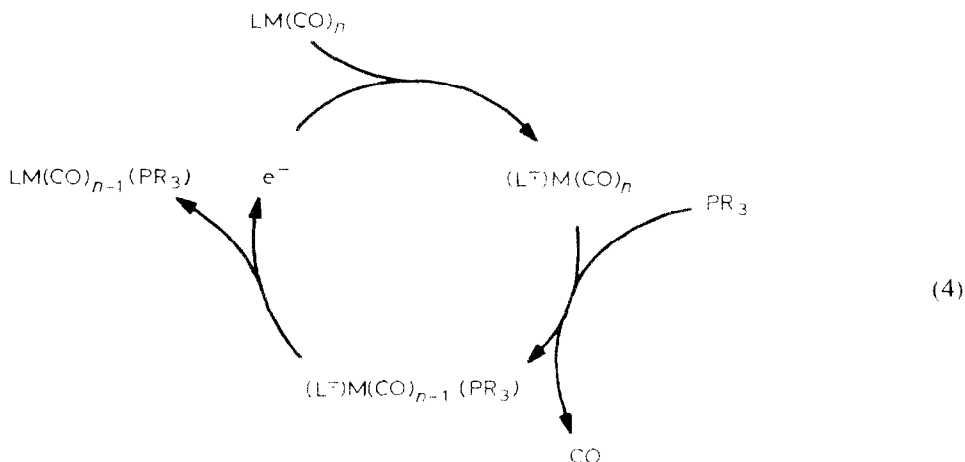
Substitution von CO durch andere "rückbindungsfähige" Liganden in Metallkomplexen kann sowohl thermisch [7–13] als auch photochemisch erfolgen [10–15]. Beide Reaktionswege sind dann problematisch, wenn die Aktivierungsenergien hoch, die Ausgangsverbindungen oder die angestrebten Produkte jedoch thermisch labil oder lichtempfindlich sind. Ersteres trifft für Metall(0)-Komplexe schwach basischer Liganden wie etwa der Bidiazine (2) zu [6], während letzteres eine Folge von Photodissoziation durch unvermeidbare Anregung von  $d-d$ -Übergängen [15] mit Kunst- oder Tageslicht sein kann.

Eine Alternative zur photochemischen Substitution ist die Aktivierung mittels einer Redox-Reaktion. Bei dieser "Elektrontransfer-Aktivierung" bilden sich intermediär Einelektronenoxidations- oder -reduktions-Produkte.



Elektrontransfer-aktivierte Substitutionen sind in den letzten Jahren vor allem bei *Metall-zentrierten* Redox-Prozessen untersucht worden, insbesondere die durch Oxidation entstehenden 17-Valenzelektronen-Spezies haben sich als sehr substitutionslabil erwiesen [3,12,16]. Zum Teil konnten diese Substitutionen katalytisch geführt werden, d.h. die Zahl der Substitutionsprozesse war grösser als die Zahl der Elektronenübertragungsschritte [3,17]. Nicht immer führten diese Reaktionen allerdings zu neuen Produkten, so dass Untersuchungen häufig auf physikalisch-chemische, insbesondere elektrochemische Messungen beschränkt blieben. Im Bereich der Cluster-Chemie, d.h. aus *mehrkernigen* Carbonylmetall-Komplexen sind dagegen in den letzten Jahren Elektrontransfer-katalysiert zunehmend neue substituierte Verbindungen erhalten worden [3,18–29].

Elektrontransfer-katalysierte Reaktionen des hier beschriebenen, *Ligand-zentrierten* Typs verlaufen über einen Radikalketten-Mechanismus (4), der durch



L = Bidiazin (bdz)

M = Mo, W

n = 4

eine sub-stöchiometrische Einelektronenreduktion ausgelöst wird und auf der Substitutionslabilität von intermediär gebildeten Radikalanion-Komplexen beruht. Diese Labilität, die etwa zur leichten Umwandlung von Metallpenta- oder -tetracarbonyl-Verbindungen des Molybdäns, Wolframs, Mangans oder Rheniums mit Radikalanion-Liganden [30] zu paramagnetischen *cis*-Tetracarbonyl- oder *fac*-Tricarbonylkomplexen unter Lichtausschluss und bei tiefen Temperaturen führt, wurde ESR-spektroskopisch mehrfach beobachtet [30–36]; in dieser Arbeit werden der Mechanismus und insbesondere die präparative Bedeutung dieser Aktivierung demonstriert.

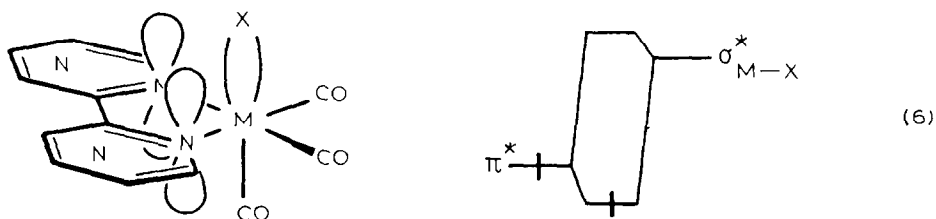
Über elektrochemische Untersuchungen ligandenzentrierter Redoxprozesse und der daraus folgenden Elektrontransfer-induzierten Substitution von CO wurde kürzlich von Vlček und Miholova am Beispiel von Carbonylmetallkomplexen des 2,2'-Bipyridins berichtet [37]. Dabei wurde gefunden, dass der Ligandenaustausch von CO gegen PR<sub>3</sub> "Elektroden-katalysiert" ablaufen kann: *Ein* (kathodisch) zur Verfügung gestelltes Elektron kann Substitution bei *mehreren* Molekülen bewirken. Hier wird nun am Beispiel der anspruchsvolleren Bidiazin-Liganden ein präparatives Verfahren vorgestellt, welches keiner elektrochemisch-synthetischen Methodik bedarf, sondern der Arbeitstechnik des Metallorganikers entgegenkommt: Elektrontransfer-Katalyse (4) mit sub-stöchiometrischen Mengen an Alkalimetall in Schlenk-Gefäßen.

Die Darstellung des Kreisprozesses (4) zeigt als ersten Schritt eine Einelektronenübertragung auf den Substratkomplex, wobei ein chemisches Reduktionsmittel wie etwa das Alkalimetall Kalium zur Anwendung kommt. Voraussetzung ist demnach zunächst die Verwendung eines Liganden L, der das zusätzliche Elektron im Komplex reversibel aufnehmen kann, so dass ein bezüglich CO substituionslabiler Radikalanion-Komplex entsteht. Nach der Substitution, dem offenbar geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, muss das gebildete Radikalanion des Produktkomplexes den Ausgangskomplex reduzieren können, um die Reaktions-

kette zu verlängern; wesentliche Voraussetzung ist demnach das in (5) hervorgehobene Verhältnis der Redoxpotentiale.

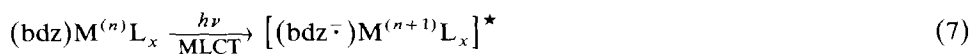
$$E_{\text{red}}[\text{LM}(\text{CO})_{n-1}(\text{PR}_3)] < E_{\text{red}}[\text{LM}(\text{CO})_n] \quad (5)$$

Die Effizienz des Zyklus (4) hängt von den Geschwindigkeiten der einzelnen Schritte und ihrem Verhältnis zu entsprechenden Werten für Nebenreaktionen ab. Elektrochemische Messungen am (bpy)M(CO)<sub>4</sub>-System haben eine Zahl von ca. 0.25 Faraday pro Mol substituierten Produkts geliefert [37], es handelt sich demnach – vom Katalyse-Standpunkt betrachtet – um einen wenig effektiven Kreisprozess. Die niedrige Turn-over-Zahl ist eine Folge der relativ geringen Aktivierung durch lediglich hyperkonjugative Übertragung von Elektronendichte vom reduzierten Liganden, die Vorteile des Verfahrens können diesen Nachteil jedoch in vielen Fällen aufwiegen (Abschnitt 8).



Entsprechend der Darstellung (6) findet durch  $\sigma^*/\pi^*$ -Hyperkonjugation eine energetische Stabilisierung (Erleichterung der Reduktion, vgl. Abschnitt 4.) und geringe Beteiligung des Metallfragments am einfach besetzten Molekülorbital statt; Metallcarbonyle besitzen relativ niedrig liegende unbesetzte  $\sigma_{(\text{M-CO})}^*$ -Niveaus [38]. Diese zwar schwache, aber ESR-spektroskopisch durch <sup>13</sup>C-Satellitenkopplung nachweisbare [39,40] Wechselwirkung (6, X = CO) in Carbonylmetall-Radikalanionkomplexen führt dazu, dass das zum geringen Teil vom Ligand- $\pi$ -System auf das Metallfragment delokalisierte zusätzliche Elektron die 18-Valenzelektronenkonfiguration am Metall stört ("18 +  $\delta$ -Valenzelektronenkonfiguration") und so – wenn auch in geringerem Masse als bei tatsächlichen 19-Valenzelektronen-Spezies [41] – zur Aktivierung von CO-Liganden führt.

In der Vergangenheit wurde die auch photochemisch feststellbare Präferenz für *cis*-Substitution [14,42] über einen " $\sigma$ -Effekt" [43] oder "through-space-Überlappung von Elektronendichte" [44] erklärt. Schwingungsspektroskopische Analyse [43] von Tetra- und Pentacarbonylmetall-Radikalanionen hat eine niederenergetische Verschiebung von  $\nu(\text{CO})$  bei besonderer Schwächung der Bindung zu *cis*-ständigem CO gezeigt, und Resonanz-Raman-Untersuchungen haben die starke Beeinflussung der *cis*-Carbonylgruppen bei Anregung der MLCT-Bande erwiesen [44]. Diese Ergebnisse aus photochemischen Studien sind hier deshalb relevant, weil der MLCT-angeregte Zustand (7) dem Radikalanion-Grundzustand vergleichbar ist; in beiden Fällen ist das niedrigste  $\pi^*$ -Niveau, das LUMO des Liganden, einfach besetzt.



(*n*): Oxidationsstufe des Metalls

Im folgenden wird zunächst über die ESR-spektroskopische Identifizierung der für den Zyklus (4) essentiellen Radikalzwischenstufen und über die Selektivität der Aktivierung berichtet, hierauf schliesst sich eine Diskussion der Redoxpotentiale im Hinblick auf die zweite wesentliche Voraussetzung (5) an. Nach der Vorstellung präparativer Ergebnisse wird über schwingungs- und elektronenspektroskopische Charakterisierung der Produkte sowie über Vor- und Nachteile des Verfahrens berichtet.

### 3. Elektronenspinresonanz (ESR)

ESR-spektroskopisch können die im Zyklus (4) auftretenden Radikalzwischenstufen, die Komplex-Radikalanionen der Ausgangs- und der Endprodukte, gut charakterisiert werden, da beide Spezies in Abwesenheit der jeweiligen Reaktionspartner in Lösung beständig sind und relativ hoch aufgelöste Spektren registriert werden (Fig. 1) [45]. Letzteres weist schon auf den Ligand-Charakter des einfach besetzten Molekülorbitals hin [30,45], neben der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den  $^{14}\text{N}$ -Kernen ( $I = 1$ ) und den Protonen ( $I = 1/2$ ) der N-heterocyclischen Liganden wird vor allem eine Wechselwirkung mit dem eintretenden Phosphan erwartet ( $^{31}\text{P}$ :  $I = 1/2$ ), die wegen des grossen magnetischen Kernmoments von  $^{31}\text{P}$  das Spektrum dominieren kann (Fig. 1). Kopplungen mit den Mo- und W-kernen der Komplexe konnten wegen der geringen natürlichen Häufigkeit der Isotope  $^{95,97}\text{Mo}$  ( $I = 5/2$ , 25.4%) und  $^{183}\text{W}$  ( $I = 1/2$ , 14.7%) nicht beobachtet werden [35,36,45,46], ebenso gilt dies für die Hyperfeinwechselwirkung mit den Kernen der Carbonyl-Gruppen. Dass solche Hyperfeinkopplungen jedoch vorhanden sind, haben detaillierte frühere Untersuchungen an hoch symmetrischen Spezies gezeigt [39], die dabei beobachtete Selektivität des Spin-Transfers zu den *cis*-ständigen CO-Liganden ( $^{13}\text{C}$ -Signale von nicht-angereichertem Material) lieferte den Anlass für den hier beschriebenen Versuch einer synthetischen Anwendung unter Elektronentransferkatalyse-Bedingungen.

Während über Tetracarbonylmetall-Komplexe der Bidiazin-Radikalanion und über paramagnetische Substitutionsprodukte bei Verbindungen des bpm schon berichtet wurde [36,45], werden hier nun die für den Zyklus (4) relevanten Ergebnisse von Komplexen  $(\text{bdz}^{\cdot-})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PBU}_3)$  vorgestellt. Unter den Bedingungen der elektrolytischen Radikalerzeugung im ESR-Spektrometer waren von den 1350 theoretischen Linien ( $2 \times 2\text{N}$ ,  $3 \times 2\text{H}$ ,  $1 \times \text{P}$ ) wegen extensiver Überlappung nur intensitätsstärkere Signale beobachtbar (Fig. 1). Computersimulationen unter Einbeziehung etablierter Daten [45] erlaubten jedoch eine zuverlässige Spektrenanalyse (Tab. 1).

Ein Vergleich der Ergebnisse (Tabelle 1) mit Literatur-Daten [45] zeigt, dass die Tricarbonyl-Komplexe in bezug auf die Kopplungskonstanten eine mittlere Stellung zwischen Tetracarbonylmolybdän-Komplexen und den freien Ligand-Radikalanionen einnehmen. Dies lässt sich leicht durch eine Zunahme der Elektronendichte bei Ersatz von CO durch  $\text{PR}_3$  erklären, das Metallfragment wirkt dann insgesamt weniger polarisierend auf das Spin-enhaltende  $\pi$ -System des Liganden. Andererseits sinken die  $g$ -Faktoren vom Ligand-Radikalanion über den Tetracarbonyl- zum Tricarbonylphosphan-Radikalkomplex ab, es werden bei letzteren auch schon Werte unterhalb von  $g = 2.0023$  für das freie Elektron erreicht. Gemäss einer mehrfach diskutierten Beziehung [30,36,45,47] deutet dieser Effekt auf eine Stabilisierung

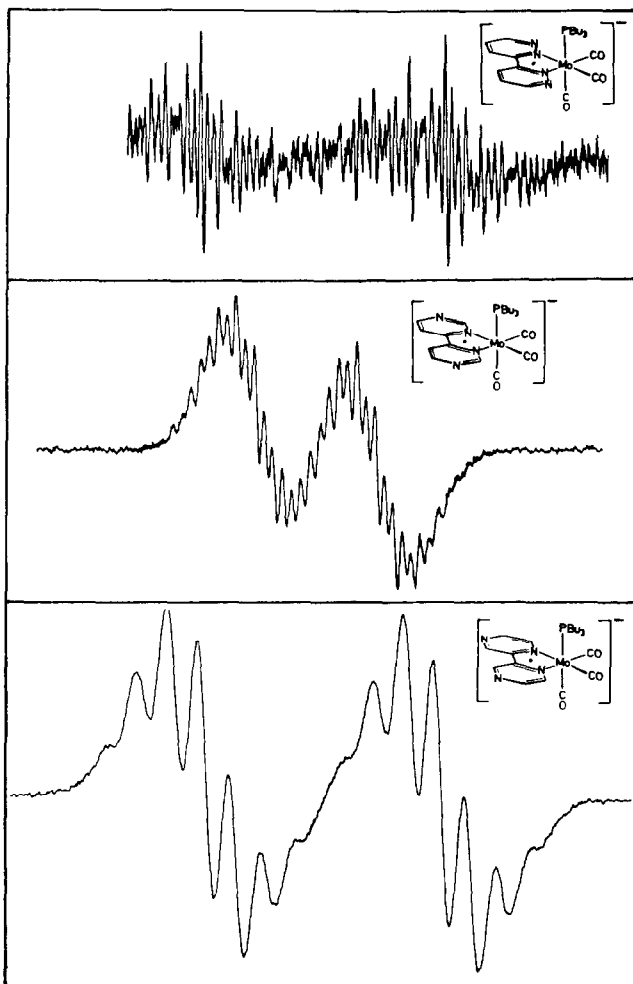


Fig. 1. ESR-Spektren dreier Komplexe  $(bdz^{\cdot-})Mo(CO)_3(PBu_3)$ , jeweils erzeugt durch elektrolytische Reduktion in Acetonitril.

Tabelle 1

ESR-Kopplungskonstanten  $a$  (mT) und  $g$ -Faktoren von Phosphantricarbonylmetall-Komplexen der Bidiazin-Radikalanionen<sup>a</sup>

Radikal	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a^{31P}$	$g$
$(bpdz^{\cdot-})Mo(CO)_3(PBu_3)$	0.10 <sup>b</sup>	0.519 <sup>b</sup>		<sup>c</sup>	0.206	0.30	3.57	2.0022
$(bpm^{\cdot-})Mo(CO)_3(PBu_3)$	0.26 <sup>b</sup>	<sup>c</sup>	0.26 <sup>b</sup>		0.13	0.13	1.760	2.0017
$(bpm^{\cdot-})W(CO)_3(P^iPr_3)$	<sup>c</sup>	<sup>c</sup>	<sup>c</sup>		<sup>c</sup>	<sup>c</sup>	1.93	2.0016
$(bpz^{\cdot-})Mo(CO)_3(PBu_3)$	0.45 <sup>b</sup>		<sup>c</sup>	<sup>c</sup>	0.45	<sup>c</sup>	3.44	2.0027
$(bpz^{\cdot-})Mo(CO)_3(P^iPr_3)$	0.45 <sup>b</sup>		<sup>c</sup>	<sup>c</sup>	0.45	<sup>c</sup>	2.88	2.0025
$(bpz^{\cdot-})W(CO)_3(PBu_3)$	0.46 <sup>b</sup>		<sup>c</sup>	<sup>c</sup>	0.46	<sup>c</sup>	4.13	2.0025

<sup>a</sup> Zur Positionierung vgl. Formel (2). <sup>b</sup> <sup>14</sup>N-Kopplungskonstanten. <sup>c</sup> Nicht beobachtet wegen unzureichender Auflösung.

unbesetzter Metallniveaus ( $e_g$  in  $O_h$ -Symmetrie) hin; da gleichzeitig die besetzten Metallniveaus ( $t_{2g}$  in  $O_h$ ) durch den Donoreffekt des Phosphans destabilisiert sind (sinkende Oxidationspotentiale, vgl. Abschnitt 4), bedeutet dies eine Verringerung der Ligandenfeld( $d-d$ )-Aufspaltung durch die Substitution. Die im Gegensatz zu MLCT-Prozessen photodissoziativen  $d-d$ -Elektronenübergänge [15] können daher für die entsprechenden Neutralverbindungen bei niedriger Energie, d.h. schon im Sichtbaren liegen, so dass, wie schon zuvor an Komplexen des  $(C_5R_5)(CO)_2Mn$  demonstriert [47], auch hier eine Korrelation zwischen der Lichtempfindlichkeit von Neutralverbindungen und ungewöhnlich kleinen  $g$ -Faktoren der Radikalanion-Komplexe besteht.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die dominierende  $^{31}P$ -Aufspaltung der substituierten Radikalkomplexe direkt von der  $^{14}N$ -Kopplung des koordinierten Bidi-azins abhängt; unter Einbeziehung der Werte für das 2,2'-Bipyridin- [48] und zweikernige bpym-System [36] erhält man eine lineare Beziehung  $a(^{31}P) = 7.5 \cdot a(^{14}N)$  mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.988. Dieses Ergebnis allein weist auf den isostrukturellen Charakter der Komplexe hin und ist im übrigen in Einklang mit einem hyperkonjugativen Mechanismus des Spintransfers vom heterocyclischen Radikalanion-Liganden zur Metall-Phosphor-Bindung [30,35]. In den *cis*-Substitutionsprodukten (*fac*-Isomere) sollten die  $^{31}P$ -Kerne schon aus Gründen räumlicher Abstossung bevorzugt eine Position senkrecht zur Ebene der  $\pi$ -Heterocyclen einnehmen (1). In diesem Fall sollte eine merkliche Aufspaltung auf Grund von  $\sigma_{M-P}^*/\pi^*$ -Hyperkonjugation resultieren (6), denn für einen derartigen Spintransfer gilt Gl. 8 [30,49]:

$$a = (B_0 + B_2 \cdot \cos^2\theta) \rho_\pi \quad (8)$$

$\rho_\pi$ :  $\pi$ -Spinpopulation

$\theta$ : Winkel zwischen  $p$ -Achse und  $\sigma$ -Bindung

$B_0, B_2$ : Konstanten, wobei  $B_0 \ll B_2$

Im konkreten Fall der Chelatkomplexe mit oktaedrischer Metallkonfiguration wäre  $\theta = 0^\circ$  und  $\cos^2\theta = 1.0$ , so dass für  $B_0 \ll B_2$  nur eine lineare Beziehung übrigbleibt, da auch die  $^{14}N$ -Kopplungskonstante die Spindichte recht zuverlässig wiedergibt [46]. Der hohe Absolutbetrag von  $a(^{31}P)$  ist mithin ein guter Hinweis auf das Vorliegen von *fac*-Isomeren auch bei den Radikalkomplexen; bei *mer*-Isomeren (Substitution in *trans*-Stellung) sollte man eine wesentlich kleinere  $^{31}P$ -Aufspaltung beobachten, da sich dieser Kern dann in der Knotenebene des Radikalanion-Liganden befände ( $\theta = 90^\circ$  und  $\cos^2\theta = 0$ ) [30]. Auch bei anderen Radikalkomplexen von Carbonylmetallfragmenten wurde Phosphansubstitution fast immer in *cis*-Stellung beobachtet [31–36,50], neben der gleichfalls hyperkonjugativ zu erklärenden Primäraktivierung (Abschnitt 3) begünstigen also sowohl Spindelokalisation als auch sterische Wechselwirkungen diese Selektivität.

Wie früher schon registriert [35,36], wird selbst unter sehr prononcierten Reaktionsbedingungen, wie etwa langer Reaktionsdauer, grossem Phosphan-Überschuss oder gar der Verwendung von Diphosphan-Chelatliganden, immer nur ein CO-Ligand pro Metallzentrum Elektrontransfer-katalysiert ersetzt. Während im unsubstituierten System  $(L^+)M(CO)_n$  der Substitutionsschritt durch eine Labilisierung eines *cis*-ständigen CO-Liganden eingeleitet wird, und die zugrunde liegende Hyperkonjugation ESR-spektroskopisch nur unter günstigen Bedingungen, durch Beob-



achtung von  $^{13}\text{C}$ -Satellitensignalen ( $I = 1/2$ , 1.1% natürliche Häufigkeit) *cis*-ständiger CO-Gruppen nachgewiesen werden konnte [39], weisen die grossen  $^{31}\text{P}$ -Parameter in Tabelle 1 auf eine weitgehende Konzentration hyperkonjugativ transferierten Spins in der Metall-Phosphor-Bindung hin. Folglich steht dann für die hyperkonjugative Labilisierung eines weiteren Carbonyl-Liganden keine ausreichende Spindichte mehr zur Verfügung, die Elektronen-transfer-induzierte Reaktion bleibt so nach einmaliger Substitution pro Metallzentrum stehen.

Die  $^{31}\text{P}$ -Aufspaltung ist auch abhängig von der Art der Phosphansubstituenten, wofür sterische oder elektronische Effekte verantwortlich sein können. Nach Substitution durch Tri(n)butylphosphan ist die  $^{31}\text{P}$ -Hyperfeinkopplung deutlich grösser als nach Substitution durch das stärker raumbeanspruchende [51] und damit eine  $\sigma/\pi$ -Wechselwirkung erschwerende Triisopropylphosphan.

Während des Katalyse-Zyklus (4) selbst werden, wie Vlček und Miholova auch bei elektrochemischen Untersuchungen am bpy-System berichtet haben [37], ESR-Signale der unsubstituierten Tetracarbonylmetall-Radikalanionkomplexe beobachtet. Die Substitution dieser Spezies ist erwartungsgemäss der geschwindigkeitsbestimmende, "chemische" Schritt im Zyklus (4), denn die homogene Elektronenübertragung vom Tricarbonyl-Radikalkomplex erfolgt wesentlich rascher. Ein Nachweis der Tricarbonyl-Radikalanionkomplexe ist folglich erst nach erschöpfender Substitution und anschliessender Reduktion möglich.

#### 4. Cyclische Voltammetrie

Aus cyclovoltammetrischen Messungen lassen sich Aussagen über Energien (Potentiale) und Reaktivitäten (Reversibilität) bei der Elektronenaufnahme oder -abgabe gewinnen [52]. Ebenso wie die Tetracarbonylmolybdän- und -wolfram-Komplexe [6] der Bidiazine weisen die Phosphantricarbonylmetall-Verbindungen einen reversiblen Verlauf der ersten Elektroneneinlagerung auf, wobei die bereits erwähnten Radikalanionen gebildet werden. Die Oxidation hingegen verläuft auf Grund der leichten Substitution bei 17-Valenzelektronen-Spezies mit nucleophilen Lösungsmittelmolekülen [53] (hier: DMF) noch irreversibel; erst bei Substitution eines weiteren *cis*-Carbonyls durch  $\text{PR}_3$  wird auch die Einelektronen-Oxidation elektrochemisch reversibel [4,54]. Die zweiten Reduktionsstufen sind quasi- bis irreversibel und schliessen sich der ersten in dem für den jeweiligen bdz-Liganden typischen Abstand [6] an (Fig. 2, Tab. 2).

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass die notwendige Bedingung (5) für das Ablaufen des Katalyse-Zyklus (4) in allen Fällen gewährleistet ist:

$$E_{\text{red}}\{(\text{bdz})\text{M}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)\} < E_{\text{red}}\{(\text{bdz})\text{M}(\text{CO})_4\} \quad (9a)$$

(Differenz ca. 0.2 V)

Die Substitution einer CO-Gruppe durch Phosphan-Liganden bewirkt eine induktive Destabilisierung am Metall, denn ausser  $\text{PF}_3$  haben diese Liganden stärkere Donatorwirkung als Carbonylgruppen. Die Destabilisierung hat zur Folge, dass im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen sowohl die anodischen Peakpotentiale (metallzentrierte Oxidation) wie auch, in geringerer Masse, die indirekt beeinflussten Reduktionspotentiale der Tricarbonylkomplexe abnehmen. Im Vergleich zu den freien Liganden bleibt hier jedoch noch eine deutliche Differenz von ca. 0.4–0.5 V erhalten (Tab. 2).

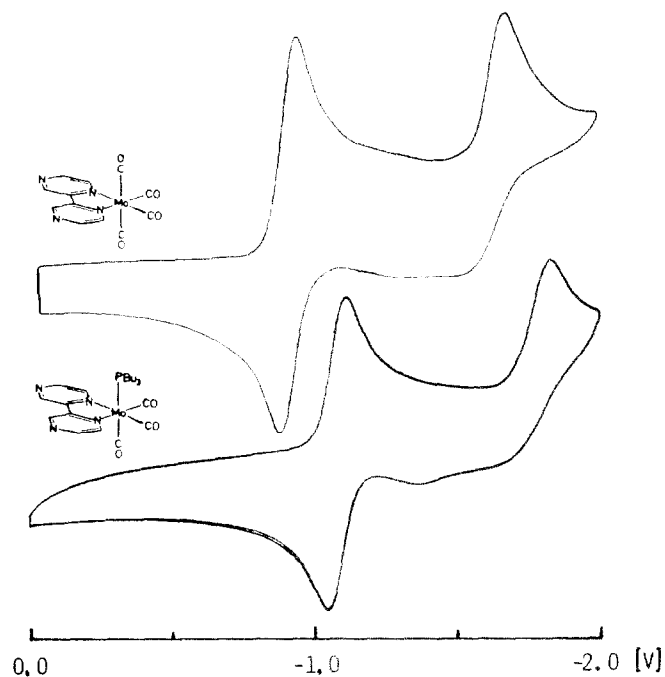


Fig. 2. Cyclovoltammogramme von  $(bpz)Mo(CO)_4$  (oben) und  $(bpz)Mo(CO)_3(PBu_3)$  in *N,N*-Dimethylformamid/ $0.1 M Bu_4N^+ ClO_4^-$ .

Tabelle 2. Redoxpotentiale  $E$  (V vs. SCE) von Bidiazinen und Komplexen<sup>a</sup>

Komplex	$E_{ox}$ (pa) <sup>b</sup>	$E_{red}$	$\Delta E_{red}$ <sup>c</sup>
$(bpdz)Mo(CO)_4$	+0.70	-1.09	0.22
$(bpdz)Mo(CO)_3(PBu_3)$	+0.39	-1.31	0.41
bpdz		-1.72	
$(bpm)Mo(CO)_4$	+0.86	-0.71	0.17
$(bpm)Mo(CO)_3(PBu_3)$	+0.47	-0.88	0.46
bpm		-1.34	
$(bpz)Mo(CO)_4$	+0.90	-0.89	0.19
$(bpz)Mo(CO)_3(PBu_3)$	+0.56	-1.08	0.51
bpz		-1.59	
$(bpz)Mo(CO)_3(P^iPr_3)$	+0.58	-1.06	0.53
$(bpz)W(CO)_4$	+0.90	-0.83	0.20
$(bpz)W(CO)_3(PBu_3)$	+0.44	-1.03	
$(bpym)Mo(CO)_4$	+0.84	-1.07	0.12
$(bpym)Mo(CO)_3(P^iPr_3)$	+0.44	-1.19	0.54
0bpym		-1.73	

<sup>a</sup> Messungen in  $0.1 M Bu_4N^+ ClO_4^-/DMF$ , Vergleichswerte aus Lit. 6. <sup>b</sup> Anodische Peakpotentiale für irreversible Prozesse bei  $100 mV/s$  Registriergeschwindigkeit. <sup>c</sup> Differenz der Reduktionspotentiale von Tricarbonyl- zu Tetracarbonyl-Komplex und freiem Liganden.

Die absoluten Potentialwerte sind durch die individuellen Ligandeneigenschaften der Bidiazine vorgegeben: In der Reihe der vier isomeren [6] Liganden (2) ist bpdz die stärkste [55] und bpz die schwächste Base [56], entsprechend verhalten sich die anodischen Peakpotentiale für die metallzentrierten Oxidationsprozesse. Andererseits weist bpm das niedrigste [57] und bpdz das höchstliegende LUMO in dieser Serie auf [6], daraus ergibt sich die Reihenfolge für die Potentiale der ligandenzentrierten Reduktion. Den kleinsten Potentialabstand  $E_{\text{ox}}-E_{\text{red}}$  weisen wiederum [6,57] die bpm-Systeme auf, was auch durch die sehr langwellige Charge-Transfer-Absorptionen bestätigt wird (Abschnitt 7).

## 5. Präparative Aspekte

Die Elektrontransfer-katalysierte Substitution von CO durch Phosphane wurde unter milden Bedingungen, d.h. bei Raumtemperatur und unter weitgehendem Ausschluss von Licht durchgeführt. Diese Bedingungen waren wegen der Empfindlichkeit der neuen gemischt-substituierten Carbonylmetallkomplexe notwendig, da sonst leichte Dissoziation der schwach basischen heterocyclischen Liganden stattfinden kann. Als eintretende Liganden wurden Tri(n)butylphosphan und Triisopropylphosphan verwendet, diese Verbindungen reagieren selbst nicht mit Alkalimetallen.

Die Umsetzungen wurden in THF-Lösung mit einer Menge von ca. 10–20 Mol% Kalium und einem etwa dreifachen molaren Überschuss an Phosphan in einfachen Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Das Einsetzen der Substitution konnte anhand des Farbumschlags und der IR-schwingungsspektroskopischen Änderungen verfolgt werden (Abschnitt 6), säulenchromatographische Aufarbeitung oder Umkristallisation erfolgte, nachdem keine Änderung der Produkt-Konzentration mehr zu erkennen war. In Tabelle 3 sind Angaben zur Elektrontransfer-katalysierten Substitutionsreaktion der untersuchten Systeme zusammengestellt.

In allen Fällen konnten IR-spektroskopisch mehr als 75%ige Umsetzungen der

Tabelle 3

Reaktionsdaten zur Elektrontransfer-aktivierten CO-Substitution in Tetracarbonylmetall-Komplexen der Bidiazine

Produktkomplex	Reaktionsdauer	Umsetzung	Isolierte Ausbeute (%)
(bpdz)Mo(CO) <sub>3</sub> (PBu <sub>3</sub> )	2 d	teilw. <sup>a</sup>	49 <sup>c</sup>
(bpdz)Mo(CO) <sub>3</sub> (P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> )	1 h	vollst. <sup>b</sup>	70 <sup>d</sup>
(bpm)Mo(CO) <sub>3</sub> (PBu <sub>3</sub> )	2 d	teilw.	50 <sup>c</sup>
(bpm)Mo(CO) <sub>3</sub> (P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> )	2 h	vollst.	70 <sup>d</sup>
(bpm)W(CO) <sub>3</sub> (P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> )	3 d	vollst.	70 <sup>d</sup>
(bpz)Mo(CO) <sub>3</sub> (PBu <sub>3</sub> )	2 d	teilw.	45 <sup>c</sup>
(bpz)Mo(CO) <sub>3</sub> (P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> )	1 h	vollst.	> 50 <sup>d</sup>
(bpz)W(CO) <sub>3</sub> (PBu <sub>3</sub> )	2 d	teilw.	<sup>e</sup>
(bpym)Mo(CO) <sub>3</sub> (P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> )	3 d	vollst.	<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Teilweise Umsetzung des Tetracarbonyls. <sup>b</sup> Vollständige Umsetzung (> 95%) des Tetracarbonyls.

<sup>c</sup> Nach Reinigung durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie. <sup>d</sup> Nach Reinigung durch Umkristallisation. <sup>e</sup> Nicht bestimmt wegen Zersetzlichkeit des Produkts.

Tetracarbonyle zu Tricarbonylen beobachtet werden; die Ausbeuten an isoliertem Produkt waren wegen Verlusten bei der Reindarstellung der neuen, zum Teil dissoziativ labilen Komplexe niedriger. Die Aktivierung zur Substitution von CO in Metallcarbonyl-Komplexen kann auf thermische wie auch auf photochemische Weise erfolgen [7–15]. Diese beiden Reaktionswege sind jedoch dann problematisch, wenn Reaktionspartner oder Komplexe thermisch labil oder lichtempfindlich sind, im vorliegenden Fall tragen relativ geringe Ligandbasizitäten [6] und leicht anregbare, photodissoziative  $d/d$ -Übergänge [15] in einigen Produkten zu einer solchen Empfindlichkeit bei.

Aufschlussreich ist eine Gegenüberstellung der Substitutionsgeschwindigkeiten (Tabelle 3): Präparativ interessant ist, dass Mo- und W-Komplexe aufgrund vergleichbarer  $\pi^*/\sigma_{M-CO}^*$  Hyperkonjugation [39] ähnliche Reaktivität aufweisen können; besonders beschleunigt ist die Reaktion bei Einführung von Triisopropylphosphan anstelle des weniger sperrigen [51] Tri(1-butyl)-Derivats, was für einen dissoziativen Substitutionsmechanismus spricht [10,11].

In der Reihe der vier isomeren Bidiazin-Liganden reagieren die Komplexe des bpdz am raschesten und die des bpym am langsamsten, während bpz- und bpm-Systeme eine Zwischenstellung einnehmen.

$k$ : bpdz > bpz ~ bpm  $\gg$  bpym

Diese Reihenfolge ist in Einklang mit dem postulierten hyperkonjugativen Aktivierungsmechanismus (Kapitel 2,3): bpdz ist im Grundzustand die stärkste Base [6,55] und erlaubt auf Grund grosser LUMO-Koeffizienten [6,45] eine effiziente Ladungsübertragung vom Ligand-Radikalanion auf das Metallfragment. Letzteres trifft auch auf bpz zu [45], allerdings ist die Verbindung im Grundzustand nur schwach basisch [56]. Während bpm den Vorzug hat, das mit Abstand am niedrigsten liegende Ligand-LUMO innerhalb der Reihe der Bidiazine zu besitzen [6,57], weist bpym keine der genannten Voraussetzungen für eine beschleunigte Elektrontransfer-katalysierte CO-Substitution auf; zusätzlich sind die Komplexe des bpym wegen spezieller Elektronenstruktur [36,59] dissoziativ labil.

Um festzustellen, welche Rolle das elektronenspendende Alkalimetall bei der Substitution spielt, wurde die Reaktion von  $(bpz)Mo(CO)_4$  und Tributylphosphan ohne Zusatz von Kalium bei Raumtemperatur und Tageslicht in THF durchgeführt. Auch hierbei erfolgt eine, wenn auch sehr langsame Substitution von CO [58]; der Unterschied zum Elektrontransfer-katalysierten Prozess beträgt zumindest eine Grössenordnung, so dass es sich, auch wegen konkurrierender Nebenreaktionen, nicht mehr um ein präparativ nutzbares Verfahren handelt. Dieses Kontrollexperiment zeigt, dass tatsächlich eine Alkalimetall-induzierte Substitution stattfindet. Weitere Versuche haben ergeben, dass eine Menge von ca. 10–20 Mol% des Elektronenlieferanten Kalium ausreicht, um annehmbare Umsetzungen von zumindest 75% zu erhalten. Dies steht in Einklang mit der elektrochemisch bestimmten Menge von 0.2–0.3 Faraday pro Mol im elektrochemischen Experiment an  $(bpy)M(CO)_3(PPh_3)$  [37]. Berücksichtigt werden muss dabei, dass wahrscheinlich ein Teil des Alkalimetalls zur internen Trocknung des nicht weiter vorbehandelten Reaktionsgefässes verbraucht wird. Die katalytisch wirksamen Reduktionsäquivalente werden bei diesem Verfahren allerdings nicht wiedergewonnen, von salzartigen Verbindungen des  $K^+$  wird durch Chromatographie oder Umkristallisation abgetrennt.

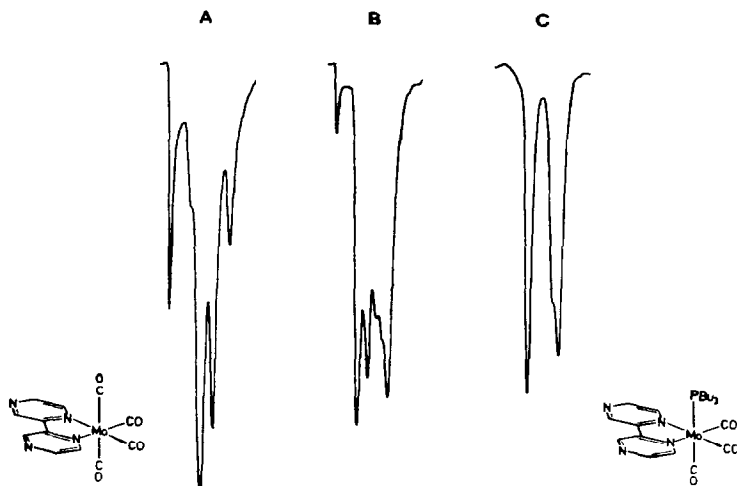


Fig. 3.  $\nu(\text{CO})$ -Stretschwingungsbanden von  $(\text{bpz})\text{Mo}(\text{CO})_4$  (A) sowie nach zweitägiger Umsetzung mit  $\text{PBu}_3$  und K in THF (B). Spektrum C zeigt das gereinigte Substitutionsprodukt  $\text{fac}-(\text{bpz})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$  (Messbereich  $2100\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ ).

## 6. Infrarot-Schwingungsspektroskopie

Der Reaktionsverlauf der Elektrontransfer-katalysierten CO-Substitution kann IR-spektroskopisch gut verfolgt werden (Fig. 3), da sich Tetra- und Tricarbonylmetall-Komplexe deutlich in ihrem CO-Stretschwingungsmuster unterscheiden: Bei oktaedrischer Gesamtkonfiguration werden für *cis*-Tetracarbonyle vier Banden ( $A_1$  (totalsymm.),  $B_1$ ,  $A_1$ ,  $B_2$ ), für *fac*-Tricarbonylkomplexe zwei Banden ( $A_1$ , E) erwartet, wovon E bei unsymmetrischer Substitution wie im vorliegenden Fall nochmals aufspalten kann (Tab. 4). Generell bewirkt die Substitution eine Erniedrigung der CO-Valenzschwingungsfrequenzen auf Grund der Donorwirkung von  $\text{PR}_3$ -Gruppen (Tab. 4).

Auch die intermediär im ETC-Prozess (4) gebildeten Komplex-Radikalanionen lassen sich IR-spektroskopisch charakterisieren. Dessy und Mitarbeiter haben berichtet, dass die Carbonylstretschwingungsbanden von  $(\text{bpy})\text{W}(\text{CO})_4$  oder

Tabelle 4

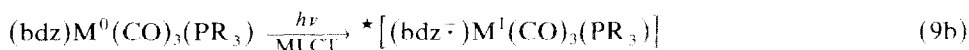
Carbonylschwingungsfrequenzen  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) der *fac*-Tricarbonyl-Komplexe in THF-Lösung

Verbindung	$\nu(\text{CO})$
$(\text{bpdz})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$	1930, 1850sh, 1835
$(\text{bpdz})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)$	1930, 1850sh, 1830
$(\text{bpm})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$	1925, 1830sh, 1810
$(\text{bpm})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)$	1920, 1835, 1815
$(\text{bpm})\text{W}(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)$	1918, 1835sh, 1816
$(\text{bpz})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$	1930, 1850, 1820
$(\text{bpz})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)$	1925, 1850, 1820
$(\text{bpz})\text{W}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$	1930, 1850sh, 1830
$(\text{bpym})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)$	1912, 1820sh, 1800

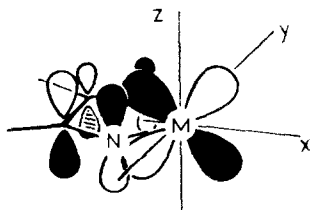
(py)W(CO)<sub>5</sub> durch Elektroneneinlagerung erwartungsgemäss zu niedrigeren Energien verschoben werden [43]. Die IR-Schwingungsspektroskopie eignet sich jedoch weniger gut zur direkten Verfolgung der Elektronentransfer-katalysierten Substitution, da die Banden der Zwischenstufen (L<sup>•</sup>)M(CO)<sub>4</sub> und der Produkte (L)M(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>) im gleichen Frequenzbereich liegen und die Konzentration der intermediären Radikalkomplexe relativ gering bleibt; spezifisch für die paramagnetischen Zwischenstufen ist ausschliesslich die ESR-Spektroskopie.

## 7. Elektronenspektroskopie

Komplexe elektronenreicher Metallfragmente mit  $\pi$ -elektronenarmen Liganden, wie die hier erstmals dargestellten Verbindungen der stark  $\pi$ -akzeptierenden Bidadazine mit P-Donor-substituierten Carbonylmetall(0)-Fragmenten, zeichnen sich durch niedrig liegende Elektronenübergänge mit MLCT-Charakter [5] aus.



Die wegen einer starren Chelatkonformation symmetrieeerlaubten Übergänge vom  $d_{xz}$ -Orbital zu Ligand- $\pi^*$ -Molekülorbitalen (10) sind generell intensiv ( $\lg \epsilon > 4$ ) [6,59].



(10)

Substitution von CO durch Phosphan-Liganden bewirkt eine zusätzlich [6] bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden, da vor allem das metallzentrierte HOMO durch Einführung von PR<sub>3</sub> destabilisiert wird; ein verringerter HOMO/LUMO-Abstand wurde schon durch die Verkleinerung der Potentialdifferenz  $E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$  dokumentiert. Optische Daten und Potentialdifferenzen können bei starren Chelatkomplexen gut miteinander korrelieren [54,60,61], im vorliegenden Fall erschwert jedoch die noch vorhandene Irreversibilität der Oxidation eine eingehendere Diskussion. Wegen der bathochromen Verschiebung durch Anhebung des HOMO werden nun generell zwei intensive MLCT-Banden im sichtbaren Bereich beobachtet (Fig. 4, Tab. 5), wobei es sich um Übergänge zum niedrigsten und zweitniedrigsten unbesetzten Ligand- $\pi^*$ -Niveau handelt (LUMO und SLUMO) [6]. So liegt etwa beim blauen Tetracarbonylmolybdän-Komplex des bpm eine Bande im Sichtbaren und die andere noch im UV-Bereich; im grünen Tricarbonylphosphan-Komplex ist die längerwellige Bande schon fast in den nahen IR-Bereich verschoben, während nun der zweite MLCT-Übergang im Sichtbaren liegt (Fig. 4).

Beide MLCT-Banden zeigen das Phänomen der Lösungsmittelabhängigkeit, der hypsochromen Verschiebung in polaren Lösungsmitteln ("negative" Solvatochromie) (Tab. 5, Fig. 5) [5,48,59,62–64]. Im Vergleich zu den Ausgangskomplexen ist bei den Tricarbonylphosphan-Verbindungen das Ausmass der Solva-

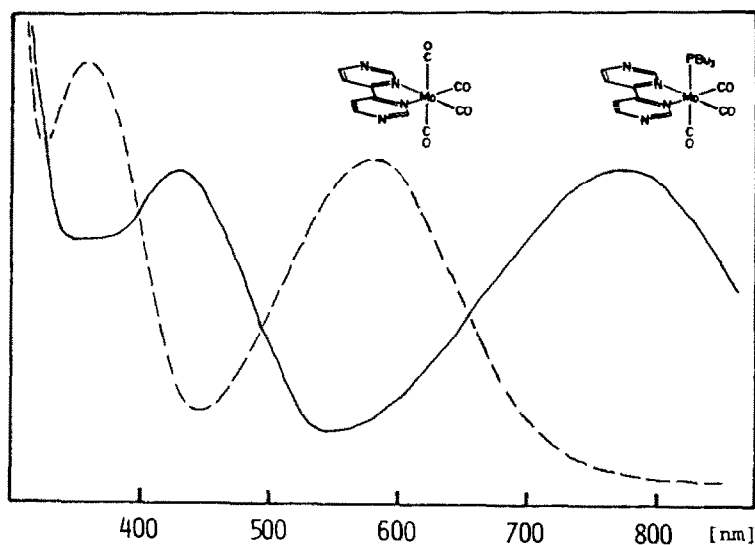


Fig. 4. Elektronenspektren von  $(bpm)Mo(CO)_4$  (-----) und  $(bpm)Mo(CO)_3(PBu_3)$  (—) in THF.

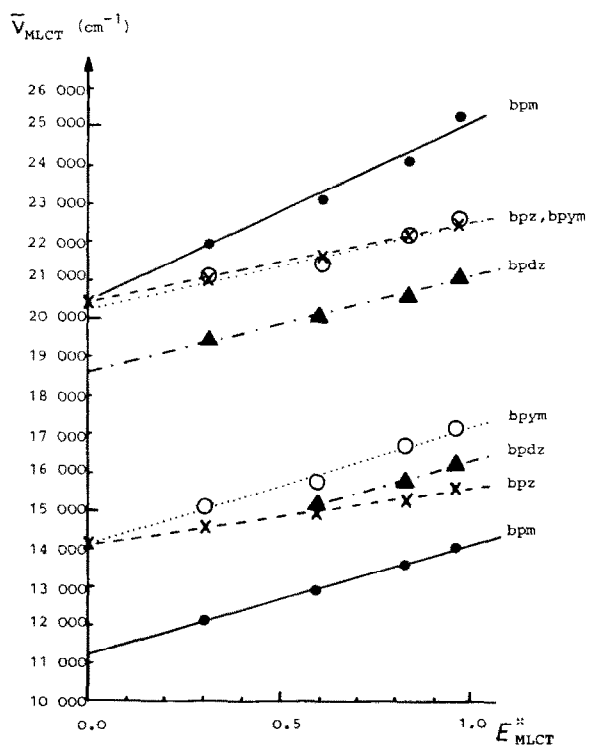


Fig. 5. Lösungsmittelabhängigkeit der ersten beiden Charge-Transfer-Hauptbanden von Komplexen  $(bpym)Mo(CO)_3(P^iPr_3)$  und  $(bdz)Mo(CO)_3(PBu_3)$  ( $bdz = bpdz, bpm, bpz$ ). Wellenzahlen  $\bar{\nu}_{MLCT}$  am Absorptionsmaximum in  $cm^{-1}$ , Parameter  $E_{MLCT}^*$  aus Literatur 64.

Tabelle 5

Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  (nm) der *fac*-Tricarbonylmetall-Komplexe in verschiedenen Lösungsmitteln

Komplex	Solvens	$\lambda_{\max}(1)$	$\lambda_{\max}(2)$
(bpdz)Mo(CO) <sub>3</sub> (PBu <sub>3</sub> )	iso-Octan	(Sch)	516
	Toluol	(Sch)	512
	THF	660	496
	Aceton	631	484
	DMF	615	473
(bpdz)Mo(CO) <sub>3</sub> (P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> )	Toluol	(Sch)	511
	THF	(Sch)	502
(bpm)Mo(CO) <sub>3</sub> (PBu <sub>3</sub> )	iso-Octan	unlöslich	
	Toluol	821	454
	THF	773	431
	Aceton	733	414
	DMF	709	390
(bpm)Mo(CO) <sub>3</sub> (P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> )	Toluol	831	454
	THF	797	435
(bpm)W(CO) <sub>3</sub> (P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> )	Toluol	810	471
	THF	785	451
(bpz)Mo(CO) <sub>3</sub> (PBu <sub>3</sub> )	iso-Octan	706	487
	Toluol	684	474
	THF	668	460
	Aceton	650	447
	DMF	637	442
(bpz)Mo(CO) <sub>3</sub> (P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> )	iso-Octan	700	483
	Toluol	676	470
	THF	662	458
	Aceton	646	448
	DMF	636	442
(bpz)W(CO) <sub>3</sub> (PBu <sub>3</sub> )	iso-Octan	683	475
	Toluol	674	470
	THF	662	460
	Aceton	653	455
	DMF	640	450
(bpy)Mo(CO) <sub>3</sub> (P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> )	Toluol	665	478
	THF	632	470
	Aceton	594	453
	DMF	580	442

tochromie geringer, dies steht in Einklang mit einer kürzlich vorgestellten Modell, welches bei sehr starkem Charge-Transfer im angeregten Zustand eine solche Verringerung vorhersagt (Bereich IV [5,63]). Figur 5 zeigt den unterschiedlichen Verlauf der Lösungsmittelabhängigkeit für die Energien  $E$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) beider MLCT-Bandenmaxima, als Solvensparameter dienten die für solche Komplexe abgeleiteten und bewährten  $E_{\text{MLCT}}^*$ -Werte [64].

Deutlicher als bei den Tetracarbonylmolybdän-Komplexen [62] treten die Unterschiede zutage: Der bpm-Komplex zeigt für beide Banden grosse, das bpz-System dagegen beide Male nur geringe Solvatochromie. Da bpz im Grundzustand die schwächste Base ist [56], im elektronisch (MLCT-)angeregten Zustand der Komplexe auf Grund grosser Hückel-Koeffizienten am N(1)-Stickstoff im LUMO viel Elektronenladung aufnehmen kann [6], ist die geringere Solvatochromie in Einklang mit dem Modell [5,63]. Umgekehrt sorgen mittlere Ligandenfeldstärke und geringe



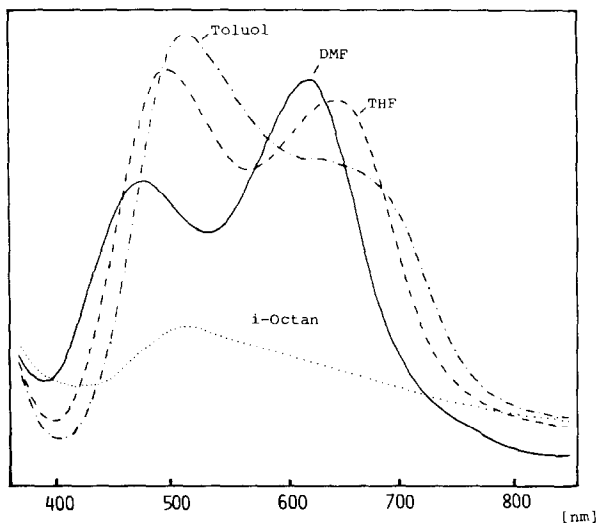


Fig. 6. Elektronenspektrum des Komplexes  $(\text{bpdz})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$  in verschiedenen Lösungsmitteln.

LUMO-Koeffizienten bei den bpm- und bym-Komplexen für einen grossen Polaritätsunterschied zwischen Grund- und MLCT-angeregtem Zustand, so dass eine ausgeprägte Solvatochromie resultiert.

Der geringste Abstand zwischen den beiden MLCT-Banden wird für den bpdz-Komplex festgestellt, ebenso in Übereinstimmung mit den HMO-Rechnungen ist der sehr grosse Abstand für das bpm-System [6]. Ein spezielles Phänomen der bpdz-Komplexe mit  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$  ist die auffallende Verbreiterung der längstwelligen MLCT-Bande in unpolaren Lösungsmitteln. Ist diese Bande in DMF und Aceton noch höher als die zweite MLCT-Absorptionsbande [6], so beobachtet man in Toluol schon eine Verbreiterung zu einer Schulter, in iso-Octan macht sich diese Bande nur noch durch Unsymmetrie der Hauptbande bemerkbar (Fig. 6). Offenbar findet in wenig polaren Lösungsmitteln eine sehr starke Geometrieänderung bei elektronischer Anregung statt, so dass durch "vertikalen" Elektronenübergang (Franck-Condon-Prinzip) [5] relativ hohe schwingungsangeregte Zustände des elektronisch angeregten Zustands erreicht werden und daraus Bandenverbreiterung resultiert. Diese Situation kann eine (Photo-)Dissoziation begünstigen [15], in der Tat handelt es sich bei Phosphancarboxymolybdän-Komplexen des bpdz um sehr lichtempfindliche Verbindungen [54].

## 8. Zusammenfassung – Diskussion des Verfahrens

Anhand der berichteten Ergebnisse können Vor- und Nachteile der ligand-zentrierten Elektronentransfer-katalysierten Carbonylsubstitution gegeneinander abgewogen werden. Zunächst zu den Nachteilen:

Wegen der nur hyperkonjugativ transferierten Ladung vom Radikalanion auf das Carbonylmetallfragment ist die Reaktionsgeschwindigkeit niedriger als z.B. bei Prozessen mit "echten" 19-Elektronen-Zwischenstufen. Trotzdem liegen die Reaktionszeiträume mit maximal einigen Tagen noch im tolerablen Bereich.

Die Langsamkeit der geschwindigkeitsbestimmenden Carbonylsubstitution in Zyklus (4) macht relativ hohe Mengen (10–20%) an katalytisch wirksamem Alkalimetall nötig, wofür auch Nebenreaktion der reaktiven Radikalanion-Komplexe verantwortlich sein können.

Nur ein Teil der Reduktions“kraft“ des Alkalimetalls ( $E^\circ < -2.5$  V) wird genutzt, ausserdem wird auf Wiedergewinnung der Reduktionsäquivalente verzichtet.

Während für diese Form der Elektrontransfer-Katalyse einerseits ein reversibel reduzierbarer Ligand L notwendig ist, dürfen andererseits Metall oder Substitutionspartner nicht leicht zu reduzieren sein; daher macht bei dieser chemischen Variante die Verwendung von Alkalimetall-spaltbaren Triarylphosphan-Liganden [65] Schwierigkeiten, so dass dann auf elektrochemische Verfahren zurückgegriffen werden muss [37].

Als Vorteile der Methode können genannt werden:

Eine metallorganisch-präparativ einfache Reaktionsführung erfordert lediglich Arbeiten unter Schutzgas bei Raumtemperatur. Weder Photolyse- noch Elektrolyse-Apparaturen werden benötigt, wegen des effektiven heterogenen Elektrontransfers zu den Substraten sind auch keine die Aufarbeitung komplizierende Reagenzien wie etwa Kronenether oder Elektronenüberträger (z.B. Benzophenon [21–23]) erforderlich.

Es existieren definierte Redoxpotential-Bedingungen (5) für das Ablaufen von Zyklus (4).

Auf Grund ihrer relativ geringen Reaktivität können beide Arten paramagnetischer Zwischenstufen ESR-spektroskopisch charakterisiert werden, die erhaltenen Daten lassen sich zum Teil mit der Substitutionsreaktivität korrelieren.

Die Produktbildung ist selektiv, beobachtet wird immer nur eine Substitution pro Metallzentrum in *cis*-Stellung zum reduzierbaren Liganden.

Unter den milden Bedingungen der Elektrontransfer-Katalyse können sowohl thermisch als auch Licht-empfindliche Komplexe umgesetzt und hergestellt werden; die isolierten Ausbeuten auch dissoziationslabiler Verbindungen betragen nach Reinigung mindestens 50%.

Mit diesem Verfahren sind neue interessante Verbindungen leicht zugänglich, welche am niederwertigen Carbonylmetall-Fragment gleichzeitig Donor- und Akzeptor-Liganden enthalten; solche Verbindungen mit kleinem Grenzorbinarabstand sind unter anderem durch langwellige Charge-Transfer-Absorptionen gekennzeichnet.

Da Komplexe mit Radikalanion-Liganden auf Grund stark erhöhter Basizität (Dissoziationsstabilität!) [30] zur zusätzlichen Koordination von Metallfragmenten neigen, ist mit Blick auf Zyklus (4) an den Aufbau auch mehrkerniger Systeme zu denken [50,66].

Diese Zusammenstellung macht deutlich, dass es sich bei dem beschriebenen Syntheseverfahren um eine zwar begrenzte, für bestimmte Ziele jedoch sehr attraktive Methode der Umwandlung von Carbonylmetall-Komplexen handelt; weitere Variation von Liganden L, Übergangsmetallen M, Substitutionspartnern, Reduktions- und Lösungsmitteln sollte zusätzliche Informationen zum möglichen Anwendungsbereich dieser Reaktion liefern. Unabhängig davon besitzt diese ligandenzentrierte Form der Elektrontransfer-Katalyse den grossen Vorzug, dass durch relativ einfache Untersuchungen ein Verständnis für sämtliche relevanten Teilschritte und Zwischenstufen der Reaktion gewonnen werden kann.

## 9. Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsweise und verwendete Geräte sind kürzlich beschrieben worden [67]. Abweichend hiervon wurden die Radikalanionen für die ESR-Spektroskopie durch intra muros-Elektrolyse in einer Kapillar-Apparatur an einer Platinkathode erzeugt [50].

Die Tetracarbonylmetall-Ausgangsverbindungen der Bidiazine wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt [6,68,69]. Kalium wurde durch Aufschmelzen in stark gerührtem, siedendem THF von anhaftenden Oberflächen-Verunreinigungen befreit.

### *Allgemeine Arbeitsvorschrift der Alkalimetall-katalysierten Carbonylsubstitution*

1 mmol Tetracarbonylmetall-Komplex des Bidiazins wird in ca. 50 ml THF gelöst, mit etwa 5 mg (0.12 mmol) Kalium und 2–3 mmol des Trialkylphosphans versetzt. Nach beendeter Umsetzung unter weitgehendem Lichtausschluss (Tab. 3, IR-spektroskopische Verfolgung: Fig. 3) wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand entweder direkt aus THF/Hexan umkristallisiert oder einer Tieftemperatur-säulenchromatographischen Reinigung unterworfen ( $-20^{\circ}\text{C}$ , Florisil 0.075–0.150 mm). Nach Elution mit Hexan und Toluol werden mit Ether blaue oder grüne Hauptfraktionen erhalten; Abziehen des Lösungsmittels und Kristallisation aus THF/Hexan bei  $-28^{\circ}\text{C}$  liefert luft- und lichtempfindliche dunkle Kristalle. Ausbeuten und spektroskopische Daten der Verbindungen sind in den Tabellen 2–5 zusammengefasst.

*(bpdz)Mo(CO)<sub>3</sub>(PBu<sub>3</sub>)* Analyse: C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>MoN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P (540.45); ber.(gef.): C, 51.11 (50.55); H, 6.15 (6.14); N, 10.37 (9.99)%.

*(bpm)W(CO)<sub>3</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)* Analyse: C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>PW (586.28); ber.(gef.): C, 40.97 (41.25); H, 4.64 (4.81); N, 9.56 (9.30)%.

*(bpz)Mo(CO)<sub>3</sub>(PBu<sub>3</sub>)* Analyse: C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>MoN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P (450.45); ber.(gef.): C, 51.11 (50.18); H, 6.15 (6.22); N, 10.37 (10.49)%.

*(bpz)Mo(CO)<sub>3</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)* Analyse: C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>MoN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P (498.37); ber.(gef.): C, 48.20 (47.10); H, 5.46 (5.43); N, 11.24 (11.39)%.

### Dank

Das Projekt "Elektrontransfer-Katalyse" wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert. Für Unterstützung danken wir ferner dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk sowie der Flughafen Frankfurt/Main AG. W. Kaim dankt der Karl Winnacker-Stiftung der Hoechst AG für ein Stipendium (1982–1987).

### Literatur

- 1 J.K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, 1978.
- 2 W. Kaim, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 160.
- 3 J.K. Kochi, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 139.
- 4 S. Ernst, W. Kaim und S. Kohlmann, *Polyhedron*, 5 (1986) 445.
- 5 W. Kaim, S. Ernst und S. Kohlmann, *Chem. Unserer Zeit*, 21 (1987) 50.
- 6 S. Ernst und W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3578.
- 7 M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, (1963) 756.

- 8 R.J. Angelici und J.R. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5586 und 5590.
- 9 L.W. Houk und G.R. Dobson, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2119.
- 10 L.H. Langford und H.B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, Benjamin, New York, 1965.
- 11 F. Basolo und R.G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2. Aufl. Wiley, New York, 1967.
- 12 M.O. Albers und N.J. Coville, *Coord. Chem. Rev.*, 53 (1984) 227.
- 13 D.A. Edwards, *Organomet. Chem. (Specialist Periodical Reports)*, 14 (1986) 196, und frühere Bände.
- 14 C. Daniel und A. Veillard, *Nouv. J. Chim.*, 10 (1986) 83.
- 15 G.L. Geoffroy und M.S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, 1979.
- 16 J. Grobe und H. Zimmermann, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 301.
- 17 M. Chanon und M.L. Tobe, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 27; M. Chanon, *Acc. Chem. Res.*, 20 (1987) 214.
- 18 G.J. Bezems, P.H. Rieger und S. Visco, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 265.
- 19 J.W. Hersberger, R.J. Klinger und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3034.
- 20 M. Arewgoda, P.H. Rieger, B.H. Robinson, J. Simpson und S.J. Visco, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5633.
- 21 M.I. Bruce, D.C. Kehoe, J.G. Matison, B.K. Nicholson, P.H. Rieger und M.L. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 442.
- 22 M.I. Bruce, T.W. Hambley, B.K. Nicholson und M.R. Snow, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 83.
- 23 M.I. Bruce, *Coord. Chem. Rev.*, 76 (1987) 1.
- 24 S. Aime, M. Botta, R. Gobetto und D. Osella, *Inorg. Chim. Acta*, 115 (1986) 129.
- 25 P. Lahuerta, J. Latorre, M. Sanau und H. Kisch, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) C27.
- 26 A.J. Downard, B.H. Robinson und J. Simpson, *Organometallics*, 5 (1986) 1140.
- 27 M.G. Richmond und J.K. Kochi, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 656 und 1334.
- 28 H.H. Ohst und J.K. Kochi, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 2066; *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2897.
- 29 K. Hinkelmann, F. Mahlendorf, J. Heinze, H.T. Schacht, J.S. Field und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 352.
- 30 W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.*, 76 (1987) 187.
- 31 D. Weir und J.K.S. Wan, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 323.
- 32 K.A.M. Creber, T.I. Ho, M.C. Depew, D. Weir und J.K.S. Wan, *Can. J. Chem.*, 60 (1982) 1504.
- 33 K.A.M. Creber und J.K.S. Wan, *Trans. Met. Chem. (Weinheim)*, 8 (1983) 253.
- 34 A. Alberti und C.M. Camaggi, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) C63 und 181 (1979) 355.
- 35 W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) 171.
- 36 W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3365.
- 37 D. Miholova und A.A. Vlček, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) 317.
- 38 J.H. Moore und J.A. Tossell, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6632.
- 39 W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta*, 53 (1981) L151; *Chem. Ber.*, 115 (1982) 910.
- 40 A. Alberti, M.C. Depew, A. Hudson, W.G. Gimpsey und J.K.S. Wan, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) C21.
- 41 R.M. Kowaleski, F. Basolo, W.C. Troglor und R.D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 6046, und zitierte Literatur.
- 42 J.D. Atwood und T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3160.
- 43 R.E. Dessy und L. Wiczorek, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 971.
- 44 R.W. Balk, T. Snoeck, D.J. Stufkens und A. Oskam, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3015.
- 45 W. Kaim und S. Ernst, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 5010.
- 46 W. Kaim und S. Kohlmann, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3442.
- 47 R. Gross und W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 498.
- 48 H. tom Dieck, K.D. Franz und F. Hohmann, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 163.
- 49 C. Heller und H. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 1535.
- 50 B. Olbrich-Deussner, Diplomarbeit, Universität Frankfurt, 1987.
- 51 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 52 J. Heinze, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 823; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 831.
- 53 H. tom Dieck und E. Köhl, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 324.
- 54 S. Ernst, W. Kaim und S. Kohlmann, unveröffentlicht.
- 55 S. Ernst und W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta*, 114 (1986) 123.
- 56 R.J. Crutchley, N. Kress und A.B.P. Lever, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1170.
- 57 S. Ernst und W. Kaim, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 430.

- 58 Vgl. N. Leventis und P.J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5807.
- 59 W. Kaim und S. Kohlmann, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3306.
- 60 E.S. Dodsworth und A.B.P. Lever, *Chem. Phys. Lett.*, 112 (1984) 567.
- 61 E.S. Dodsworth und A.B.P. Lever, *Chem. Phys. Lett.*, 119 (1985) 61.
- 62 S. Ernst, Y. Kurth und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) 211.
- 63 W. Kaim, S. Kohlmann, S. Ernst, B. Olbrich-Deussner, C. Bessenbacher und A. Schulz, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 215.
- 64 D.M. Manuta und A.J. Lees, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3825.
- 65 W. Kaim, P. Hänel und H. Bock, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1382.
- 66 Vgl. R. Gross und W. Kaim, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 251.
- 67 R. Gross und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 347.
- 68 C. Overton und J.A. Connor, *Polyhedron*, 1 (1982) 53.
- 69 R.J. Crutchley und A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2276.