

***cis*-Dicarbonylbis(tributylphosphan)molybdän-Komplexe der vier isomeren Bidiazine**

Sylvia Ernst, Stephan Kohlmann und Wolfgang Kaim *

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. April 1988)

Abstract

The complexes *cis*-Mo(CO)₂(PBU₃)₂(bdz) which have the four isomeric bidiazine (bdz) ligands 3,3'-bipyridazine, 2,2'-bipyrazine, 2,2'- and 4,4'-bipyrimidine, can undergo reversible one-electron oxidation and reduction and show small redox potential differences of less than 1.5 V. The small HOMO–LUMO gap gives rise to long-wavelength metal-to-ligand charge transfer absorptions, an assignment which is supported by ESR studies. Guidelines for the construction of complexes with small charge-transfer absorption energies by CO/PR₃ exchange are presented. Although a ligand-centered MO is occupied during reduction, the small *g* factors of the radical complexes indicate low-lying ligand-field-excited states which are believed to be responsible for the pronounced light-sensitivity of the compounds.

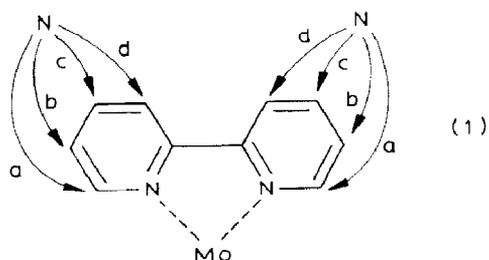
Zusammenfassung

Die vier isomeren Komplexe *cis*-Mo(CO)₂(PBU₃)₂(bdz) der Bidiazin(bdz)-Liganden 3,3'-Bipyridazin, 2,2'-Bipyrazin, 2,2'- und 4,4'-Bipyrimidin zeigen reversible Einelektronen-Oxidation und -Reduktion sowie geringe Redoxpotentialdifferenzen von weniger als 1.5 V. Der kleine Grenzorbinar-Abstand hat langwellige Metall-Ligand-Charge-Transfer-Absorptionen zur Folge, diese Zuordnung wird durch ESR-Untersuchungen gestützt. Es werden Richtlinien für den Aufbau langwellig absorbierender Komplexe durch CO/PR₃-Austausch vorgestellt. Obwohl durch Reduktion ein ligandzentriertes Molekülorbital besetzt wird, weisen die kleinen *g*-Faktoren der Radikalkomplexe auf niedrig liegende Ligandenfeldangeregte Zustände hin, die auch für die ausgeprägte Lichtempfindlichkeit der Verbindungen verantwortlich gemacht werden.

Einführung

In vorangegangenen Arbeiten [1–9] haben wir detailliert herausgestellt, wie mit dem Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) zusammenhängende spektroskopische und chemische [9] Eigenschaften von Komplexen mit berechneten Daten für Komplexliganden korrelieren. Insbesondere die Serie der vier isomeren Bidiazine (bdz, vgl. (1)) mit α -Diimin-Koordinationsmöglichkeit [1,3,10] erlaubt durch Vergleich isomerer und isostruktureller Chelatkomplexe ein eingehendes Verständnis der Elektronenstruktur; langfristiges Ziel dieses Ansatzes ist es, praktisch interessierende Komplexeigenschaften mit Hilfe einfacher Rechenverfahren für die Liganden vorhersagen zu können [11]. Über die Variation von σ -Basizitäten und π -Orbitalenergien der Bidiazin-Liganden wurde berichtet [1,3,10]; erstere beeinflussen vor allem das metallzentrierte höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des Komplexes, während letztere die am Heterocyclus zentrierten untersten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO) des Komplexes betreffen.

Nach der Untersuchung von Tri- [9] und Tetracarbonylmetall-Chelatkomplexen des Cr, Mo und W [1–3,10] haben wir nun ein modifiziertes Metallfragment, $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBU}_3)_2$, verwendet. Durch Variation der Co-Liganden, hier durch Substitution von axialem CO mit dem stärkeren Donor Triⁿbutylphosphan PBU_3 , kann die Elektronendichte am Metall verändert werden, was vor allem - aber nicht nur - die Stabilität des metallzentrierten HOMO beeinflussen sollte. In dieser Arbeit wird über die einkernigen [12,13] *cis*-Dicarbonylbis(triⁿbutylphosphan)molybdänkomplexe der vier Bidiazinliganden berichtet.



cis-(CO)₂(PBU₃)₂

a = 3,3'-Bipyridazin (bpdz)

b = 4,4'-Bipyrimidin (bpm)

c = 2,2'-Bipyrazin (bpz)

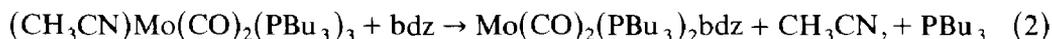
d = 2,2'-Bipyrimidin (bpym)

Erhöhung der Elektronendichte am niederwertigen Metallzentrum durch Substitution zweier CO-Gruppen mit Tri-*n*-butylphosphan läßt eine Destabilisierung des metallzentrierten HOMO im Komplex erwarten. Zu untersuchen war hier, ob und in welchem Maße diese Destabilisierung bei Bidiazin-Komplexen eintritt und wie sie sich auf spektroskopische Eigenschaften und Reaktivität auswirkt; zum Vergleich wurden die mehrfach beschriebenen Komplexe (bpy)Mo(CO)₂(PR₃)₂ des 2,2'-Bipyridins [14,15] herangezogen. Gegenüberstellung mit entsprechenden Tri- [9]

und Tetracarbonylkomplexen [3] soll die unterschiedliche Reaktion der Bidiazin- isomeren auf sukzessive CO-Substitution zeigen. Im folgenden werden Darstellung und Stabilität der Verbindungen sowie IR-, UV/VIS/NIR-, $^1\text{H-NMR}$ -, ESR- spektroskopische und cyclovoltammetrische Daten diskutiert.

Synthese und Stabilität

Die sehr luft- und lichtempfindlichen Komplexe sind nach dem Verfahren von tom Dieck und Mitarbeitern [14] durch Umsetzung des gelben Tris(tributylphosphan)acetonitrilmolybdändicarbonyls [16] mit den Bidiazinliganden erhalten worden.



(bdz = bpdz, bpm, bpz, bpym)

Die Reaktionslösungen nehmen sofort nach Zusammengeben der Reaktanden tiefviolette bis blaue Farbe an, zur Vervollständigung der Reaktionen wurde jeweils unter Lichtausschluß ca. 30 min auf 35°C erwärmt. Lediglich der Komplex mit dem Liganden 2,2'-Bipyrazin war stabil genug, um säulenchromatographisch bei -20°C gereinigt zu werden, die analogen Komplexe mit bpm, bpdz und bpym wurden zur Reinigung mehrfach mit Acetonitril aus Hexan umgefällt. Die geringste Beständigkeit zeigt der bpdz-Komplex, der sich, insbesondere in Lösung, bei Licht- oder Sauerstoffzutritt rasch zersetzt. Spektroskopische Messungen an den Komplexen mußten sofort nach dem Lösen in Inertgas-gesättigten Lösungsmitteln unter Lichtausschluß durchgeführt werden.

Carbonylschwingungsspektren

Die Dicarbonylverbindungen zeigen zwei IR-aktive Schwingungen, das typische Bandenmuster für symmetrisch substituierte *cis*-Dicarbonyle. Der Vergleich mit Tri- [9] und Tetracarbonylmetallkomplexen [3,10] der gleichen Liganden verdeutlicht die Donorfunktion der Tri-*n*-butylphosphan-Gruppe durch starkes Absinken der CO-Schwingungsfrequenzen. Innerhalb der fünf α -Diimin-Liganden beobachtet man für $\nu(\text{CO})$ der Komplexe die gleiche Reihenfolge bpdz > bpz > bpm > bpym > bpy wie bei den Tri- und Tetracarbonylmolybdän-Komplexen [3,9]; auch hier erweist sich

Tabelle 1

Carbonylschwingungsfrequenzen $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) von Bis(tributylphosphan)dicarbonylmolybdän-Komplexen des Bipyridins und der Bidiazine

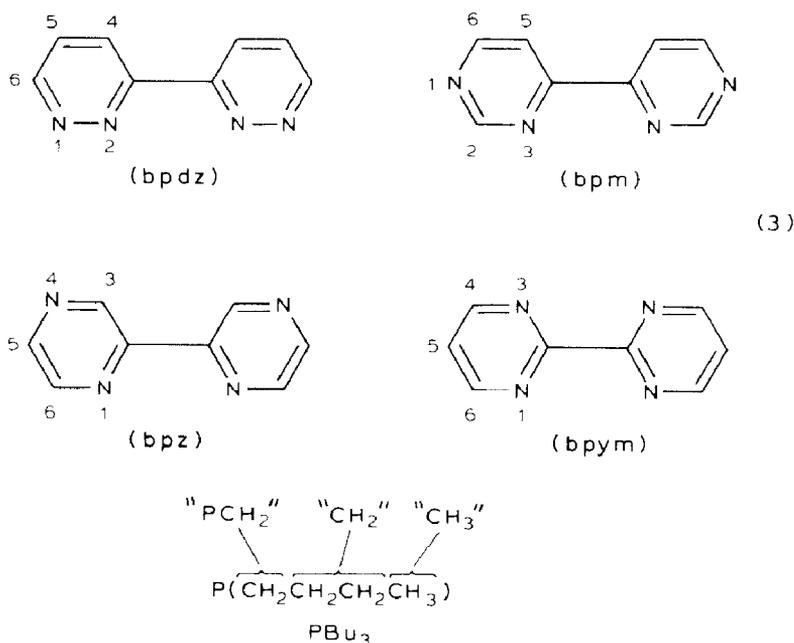
Verbindung	$\nu(\text{CO})$		Solvens
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpy}$	1818	1745	CS_2 [14]
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpdz}$	1872	1795	THF
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpm}$	1865	1785	THF
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpz}$	1870	1790	THF
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpym}$	1845	1775	Hexan

bpdz vor allem aufgrund seiner Basizität im Grund- und MLCT-angeregten Zustand als guter π -Rückbindungsligand [3,10].

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Ein für die dargestellten Komplexe typisches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist in Fig. 1 gezeigt, aufgrund unvermeidlicher lichtinduzierter Dissoziation werden geringe Mengen eines Zerfallproduktes beobachtet.

Die Zuordnung der Signale wurde in Analogie zu den Tri- und Tetracarbonylmetall-Komplexen [3,9] aufgrund von bekannten Nachbargruppeneffekten auf chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten getroffen [17]. Den Protonen in direkter Nachbarschaft zum koordinierenden Stickstoffzentrum wurden die am stärksten tieffeldverschobenen Signale zugeordnet (Tab. 2). Die Bezeichnung der Positionen an den Bidiazin-Liganden und in der Triⁿbutylphosphan-Gruppe lautet wie folgt:



Die starke Spreizung des Protonenresonanz-Bereiches von 6 bis über 10 ppm bei Verbindungen mit "aromatischen" Heterocyclen ist typisch für Komplexe mit starken Charge-Transfer-Wechselwirkungen [18] wegen der beträchtlichen Beimischung paramagnetischer angeregter Zustände (Gl. 4); in unpolaren Lösungsmitteln wie etwa Benzol oder Toluol ist dieser Effekt besonders ausgeprägt [18,19].

Elektrochemische Untersuchungen

Für alle Bis(tributylphosphan)dicarbonylmolybdän-Komplexe der Bidiazine wurde cyclovoltammetrisch je eine reversible Reduktions- und Oxidationsstufe gefunden (Tabelle 3).

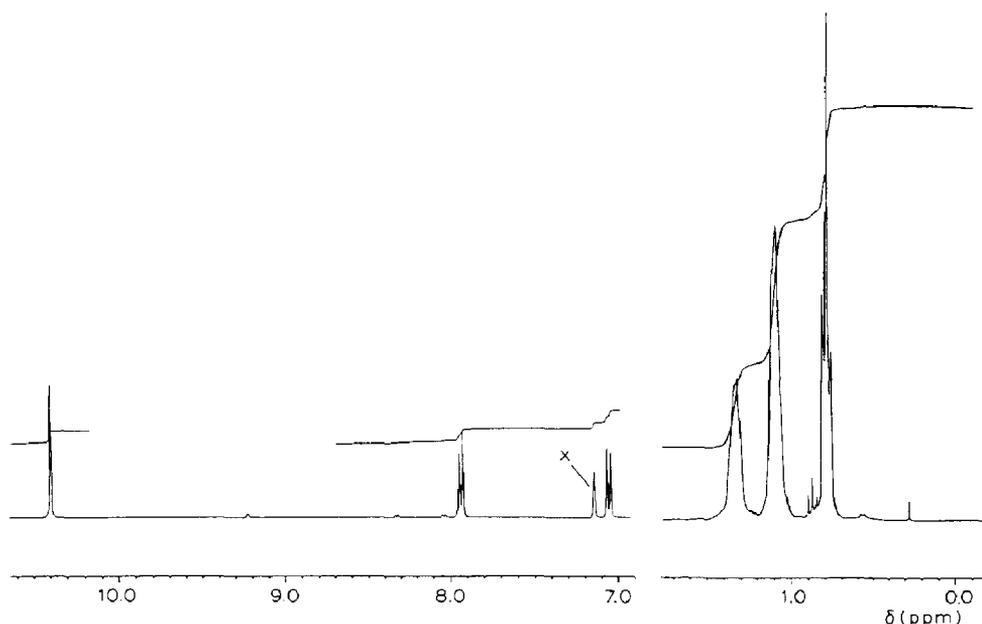


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(\text{bpm})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)$ in C_6D_6 . (\times) kennzeichnet das Lösungsmittelsignal, der Bereich zwischen 1.6 und 7 ppm ist frei von Protonenresonanz.

Gegenüber den Tetracarbonyl- [3] wie auch gegenüber den Tricarbonylmolybdän-Komplexen [9] sind die Dicarbonyle deutlich leichter oxidierbar. Dies betrifft zum einen die elektrochemische Reversibilität der Elektronenentnahme in koordinierenden Lösungsmitteln, in denen Tetra- und Tricarbonyle zu sehr rascher CO-Substitution neigen [3,20]; bemerkenswert ist aber auch die kathodische Verschiebung des Potentials um ca. 1 V gegenüber den Tetracarbonylen [3], was den starken Elektronendonatoreffekt der Phosphanliganden auf das offenbar noch metallzentrierte HOMO besonders deutlich macht.

Tabelle 2

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopische Daten von Bis(tributylphosphan)dicarbonylmolybdän-Komplexen der Bidiazine in C_6D_6

Komplex	$\delta(\text{ppm})$		J (Hz) Bidiazin
	Bidiazin	$\text{PBu}_3(\text{m})$	
$(\text{bpdz})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2$	7.06 (H4)	1.25 (CH_2)	8.6 (4,5)
	6.18 (H5)	1.01 (CH_3)	4.4 (5,6)
	8.36 (H6)		1.6 (4,6)
$(\text{bpm})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2$	10.40 (H2)	1.32 (PCH_2)	5.8 (5,6)
	7.05 (H5)	1.09 (CH_2)	1.3 (2,5)
	7.94 (H6)	0.79 (CH_3)	
$(\text{bpz})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2$	8.95 (H3)	1.34 (PCH_2)	3.8 (5,6)
	7.69 (H5)	1.11 (CH_2)	1.2 (3,6)
	9.26 (H6)	0.78 (CH_3)	
$(\text{bpym})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2$	8.15 (H4)	1.42 (PCH_2)	5.9 (4,5)
	6.07 (H5)	1.15 (CH_2)	4.5 (5,6)
	9.41 (H6)	0.80 (CH_3)	1.8 (4,6)

Tabelle 3

Redoxpotentiale (V vs. SCE) von Tributylphosphancarbonylmolybdän(0)-Komplexen ^a

Verbindung	$E_{ox} (\Delta)$	$E_{red} (\Delta)$	Lösungsmittel
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpdz}$	-0.26 (70)	-1.55 (90)	DCE
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpm}$	-0.14 (90)	-1.21 (80)	CH_3CN
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpz}$	+0.05 (70)	-1.38 (70)	CH_3CN
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpym}$	-0.21 (140)	-1.55 (110)	DCE
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpy}^b$	-0.40	-1.75	DMF

^a Potentialdifferenzen Δ (mV) von anodischen und kathodischen Peakpotentialen in Klammern. Messungen in 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP)/Lösungsmittel, DCE = 1,2-Dichlorethan. ^b Lit. 14. umgerechnet gegen SCE.

Aus dem gleichen Grunde werden die Dicarbonyle jedoch etwas schwerer reduziert als entsprechende Tri- und Tetracarbonyle [3,9]. Zwar sind die Bis(tributylphosphan)dicarbonylmolybdän-Komplexe immer noch leichter reduzierbar als die freien Liganden [3], wie dies für Komplexverbindungen in Abwesenheit intramolekularen Elektronentransfers [21,22] allgemein erwartet wird: die Reduktion ist hier jedoch wesentlich weniger (um ca. 0.2 V) begünstigt als in den Molybdäntetracarbonylkomplexen, welche um mehr als 0.5 V leichter reduziert werden als die jeweiligen Liganden [3]. Durch Substitution zweier CO-Gruppen mit elektronenreicheren Tributylphosphan-Liganden wird demnach die polarisierende Wirkung des elektrophilen Metallzentrums sehr stark verringert. In Fig. 2 sind Oxidation und Reduktion von $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpm}$ durch ein Cyclovoltammogramm dargestellt.

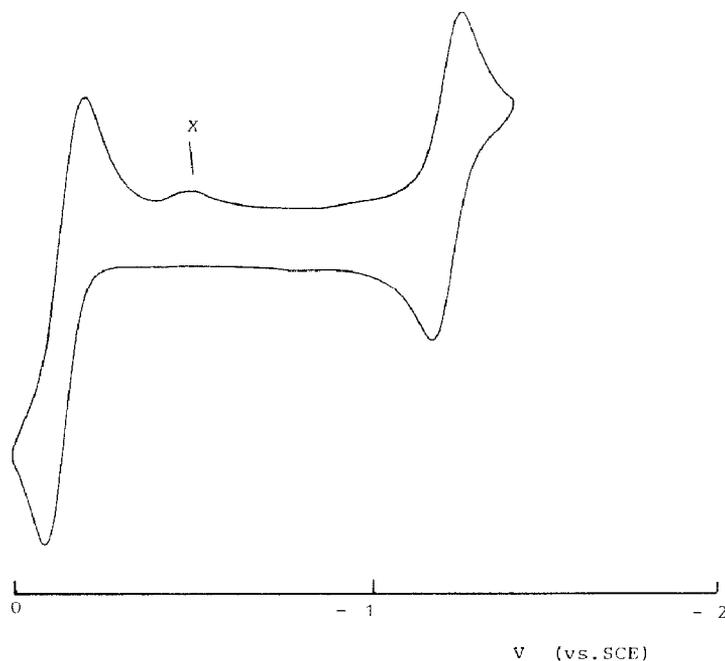
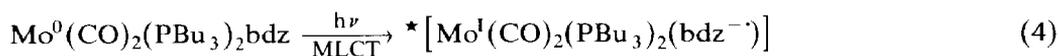


Fig. 2. Oxidation und Reduktion von $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpm}$ in CH_3CN . (x) kennzeichnet den Peak eines Zersetzungsproduktes des licht- und luftempfindlichen Komplexes.

Beim Vergleich der Dicarbonyle untereinander zeigen sich bekannte Tendenzen [3,9]: Der Komplex mit bpm wird wegen des niedrig liegenden Ligand-LUMO [1] noch am leichtesten reduziert, gefolgt von bpz; demgegenüber weist das bpz-System wegen der geringsten Liganden-Basizität [3,23] das positivste Oxidationspotential auf, während von den Bisdiazin-Komplexen derjenige mit dem basischen bpdz-Liganden [10] am leichtesten oxidiert wird. Entnimmt man den Oxidationspotentialen daher Hinweise auf Liganden-Basizität, so kann dem bpm eine etwas höhere σ -Donorstärke zugemessen werden als dem 4,4'-Isomeren bpm ($pK_{BH^+} = 1.5$ [1]). Der bpy-Komplex ist am schwersten zu reduzieren, allerdings auf Grund seiner Ligandbasizität ($pK_{BH^+} = 4.4$ [24]) auch am leichtesten zu oxidieren. Korreliert man die Oxidationspotentiale der Bis(tributylphosphan)dicarbonylmolybdän(0)-Komplexe mit den pK_{BH^+} -Werten ihrer Liganden [1,10,23,24], so läßt sich der bislang noch nicht bestimmte pK_{BH^+} -Wert des bpm zu 2.65 extrapolieren (Korrelationskoeffizient 0.981).

Elektronenspektren

Aufgrund des Zusammenrückens von metallzentriertem HOMO und den immer noch relativ niedrig liegenden unbesetzten Ligand- π^* -MOs lassen sich für die Komplexe generell zwei deutliche Banden im Sichtbaren und im nahen Infrarotbereich (NIR) beobachten (Fig. 3). Beide werden MLCT-Übergängen zugeordnet:



Die längerwelligen Absorptionen werden MLCT-Übergängen in das Ligand-zentrierte LUMO zugeschrieben, während die kürzerwelligen Absorptionsbanden, meist bei ca. 500 nm liegend, als Folge von symmetrieerlaubten [3,15] MLCT-Übergängen in das Ligand-zentrierte zweitniedrigste unbesetzte MO (SLUMO) aufzufassen sind. Tabelle 4 fasst die in mehreren Lösungsmitteln gemessenen Absorptionsmaxima zusammen, der Komplex mit bpdz erwies sich leider unter den Bedingungen der elektronenspektroskopischen Messungen als so unbeständig (Lichtempfindlichkeit), daß kaum zuverlässige Daten erhalten werden konnten.

Ein Vergleich der jeweils längerwelligen Absorptionen zeigt eine andere Reihenfolge als bei den Tri- und Tetracarbonylmolybdän-Komplexen [3,9], die MLCT-Energie steigt vom bpm-Komplex über das bpy- und bpm-System bis zur bpz-Verbindung. Diese Reihenfolge entspricht nicht den LUMO-Energien der Liganden [3] oder den Reduktionspotentialen der Liganden und Komplexe ($bpm > bpz > bpm = bpdz > bpy$) [3], sie korreliert vielmehr erwartungsgemäß mit der Differenz $\Delta E_{ox/red}$, wobei χ in Gl. 5 ca. 0.3 (eV) beträgt [25,26].

$$E_{op}(eV) = \Delta E_{ox/red}(V) + \chi \quad (5)$$

Für die Wechselwirkung mit dem sehr π -elektronenreichen $(CO)_2(PBu_3)_2Mo^0$ -Fragment ist offenbar die Anhebung des metallzentrierten HOMO wesentlich, hier liegen die Nachteile von bpz und bpm sowie die Vorteile von bpy (und bpdz) [3,10]. Der Komplex mit dem bpdz-Liganden ist äußerst photolabil; wie das ESR-Spektrum des Komplexanions durch seinen kleinen g -Faktor vermuten läßt [19], befindet sich ein offenbar photodissoziativer angeregter Zustand [27,28] nahe beim MLCT-

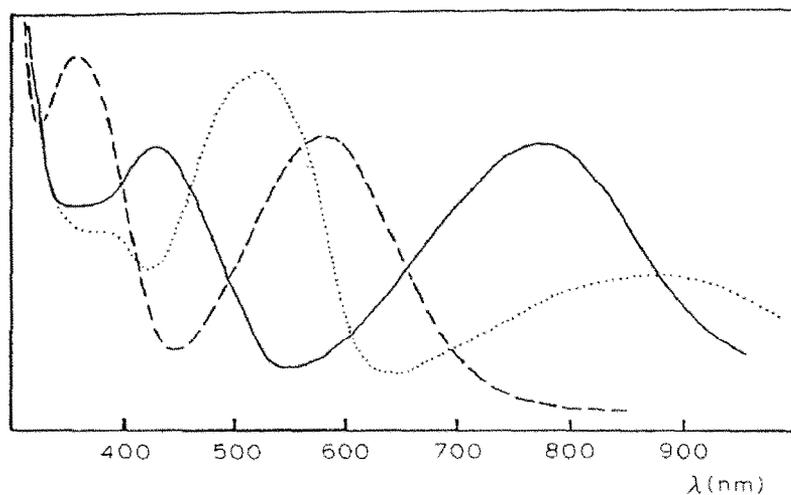


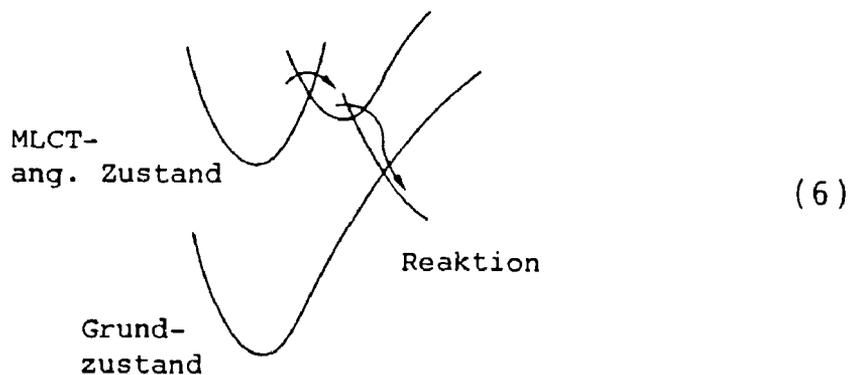
Fig. 3. Absorptionsspektren von $(\text{bpm})\text{Mo}(\text{CO})_4$ (-----), $(\text{bpm})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)_3$ (—) und $(\text{bpm})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2$ (·····) in Toluol.

Tabelle 4

Langwellige Absorptionsmaxima λ_{max} (nm) bzw. E_{op} (eV) von Bis(tributylphosphan)dicarbonylmolybdän(0)-Komplexen der Bidiazine und des 2,2'-Bipyridins. Zum Vergleich sind die Differenzen $\Delta E_{\text{ox/red}}$ (V) von Oxidations- und Reduktionspotential angegeben ($1 \text{ eV} = 8066 \text{ cm}^{-1}$)

Substanz	Lösungsmittel	λ_{max} (nm)	E_{op}	$\Delta E_{\text{ox/red}}$
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpy}^a$	Benzol	524	2.36	1.35
		810	1.53	
	DMF	488	2.54	
		749	1.65	
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpdz}$	Toluol	514	2.42	1.29
		763	1.63	
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpm}$	Hexan	507	2.45	1.07
		862	1.44	
	Toluol	505	2.46	
		865	1.44	
		870	1.42	
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpz}$	Hexan	500	2.48	1.43
		730	1.70	
	Toluol	510	2.43	
		710	1.75	
		710	1.75	
	THF	508	2.44	
		710	1.75	
CH ₃ CN	510	2.43		
	713	1.74		
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{bpym}$	Isooctan	580	2.14	1.34
		885	1.40	
	Toluol	580	2.14	
		870	1.42	

^a Lit. 14.



angeregten Zustand (6).

Ähnlich wie bei den zweikernigen Komplexen $(\text{bpy})[\text{Mo}(\text{CO})_4]_2$ [4,29] und $[(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\text{Pyrazin})$ [19] findet man außer diesem kleinen g -Faktor des Radikalanions und der damit zusammenhängenden Photolabilität der Neutralverbindung auch hier eine starke Verbreiterung der MLCT-Absorptionsbande in unpolaren Lösungsmitteln.

Ein Vergleich der Daten von Dicarboxylmolybdän-Komplexen mit denen entsprechender Tri- und Tetracarboxyle (Fig. 4) zeigt nochmals die unterschiedliche Beeinflussbarkeit der MLCT-Übergänge: Während die Komplexe mit den basischen, aber gering rückbindenden Liganden bpy und bpyM durch die Zweitsubstitution von CO mit PR_3 noch sehr starke bathochrome MLCT-Verschiebung erfahren, ist der Effekt bei den Komplexen mit den schwächer basischen, aber besser rückbindenden Liganden wie etwa bpm und bpz deutlich geringer. Komplexe mit dem nur wenig basischen Di^tbutyl-1,4-diazadien-(dad)-Liganden zeigen sogar ein energetisches Absorptionsminimum beim Tricarboxyl [14], Zweitsubstitution hebt hier aufgrund besonders effektiver π -Rückbindung (große Molekülorbitalkoeffizienten an den Koordinationszentren [3,4,11,14]) das LUMO stärker an als das HOMO (geringe Basizität im Grundzustand). Eine mögliche Interpretation dieses Verhaltens

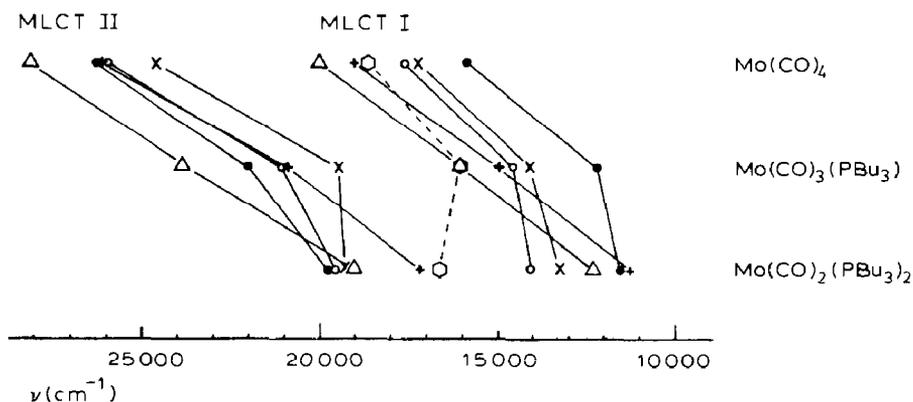


Fig. 4. Vergleich der MLCT-Übergangsenergien (Absorptionsmaxima) von Di-, Tri- und Tetracarboxylmolybdän-Komplexen der Liganden $\text{bpy}(\Delta)$, $\text{bpdz}(\times)$, $\text{bpm}(\bullet)$, $\text{bpz}(\circ)$, $\text{bpyM}(+)$ und $\text{dad}(\diamond)$.

der Dicarbylyle wäre, daß es sich bei den Absorptionen im NIR/VIS nicht um MLCT-, sondern schon um LMCT-Prozesse, also um Übergänge vom oxidierten Metall zu einem reduzierten Liganden handelt [26,30]. Jedoch geht aus ESR-spektroskopischen Untersuchungen (s.u.) hervor, daß ein zusätzliches Elektron eindeutig in ein MO mit π^* (Ligand)-Charakter aufgenommen wird; bis auf die hyperkonjugativ verursachte Kopplung mit ^{31}P ähneln die ESR-Spektren noch sehr denen der Tri- und Tetracarbonyl-Komplexe [5,14,29].

Für praktische Zwecke, etwa für das Design neuer Photosensibilisatoren im langwelligen Bereich [26,28,31,32], ist die *minimale* Anregungsenergie interessant, die aus Fig. 4 für den jeweils ersten erlaubten Elektronenübergang wie folgt abgeschätzt werden kann: 16000 cm^{-1} (dad) [14], 14000 cm^{-1} (bpz), 13000 cm^{-1} (bpdz), 11000 cm^{-1} (bpm), $<10000\text{ cm}^{-1}$ (bpy, bpym), jeweils Absorptionsmaxima. In Übereinstimmung mit der vorangegangenen Argumentation ist die minimale Anregungsenergie am niedrigsten bei Liganden mit hoher Grundzustands-Basizität (bpy) und geringem π -Akzeptorvermögen (bpym) [3], durch CO/ PR_3 -Austausch wird dann das HOMO *immer* stärker destabilisiert als das LUMO und der Grenzoritalabstand verringert sich beträchtlich.

In Einklang mit HMO-Rechnungen [3] weist der bpm-Komplex die größte Differenz zwischen den beiden symmetrieerlaubten Übergängen auf. Die absoluten Differenzen verringern sich jedoch durch zunehmende Substitution mit PR_3 am Metall, da vor allem die HOMO-LUMO-Differenz durch die Rückbindung weniger stark vermindert wird.

Im weiteren Vergleich der Dicarbylyl-Komplexe mit den entsprechenden Tri- und Tetracarbonylmolybdän-Systemen fällt auf, daß sich die negative Solvatochromie [2,4,7,14,26] durch Carbonylsubstitution sukzessiv reduziert; bei den hier vorliegenden Dicarbylyl-Komplexen der Bidiazine ist praktisch keine Solvatochromie mehr zu beobachten. Die Erklärung [7,14,26] für das Solvatochromieverhalten der Dicarbylyle ist, daß durch die Donatorwirkung der Triⁿbutylphosphan-Gruppen der Grundzustand des Komplexes nur relativ wenig polarisiert ist ($\text{M}^{\delta-}-\text{L}^{\delta+}$), wogegen der MLCT-angeregte Zustand durch das hohe Ausmaß des Charge-Transfers eine gleich große umgekehrte Polarisierung ($\text{M}^{\delta+}-\text{L}^{\delta-}$) erfährt. Dieses Modell [7,26] erklärt, warum es durch den zweifellos zunehmenden MLCT beim Gang von Tetra- über Tri- zu Dicarbylyl-Komplexen zu einer Abnahme der negativen Solvatochromie kommt; im Falle des dad wurde sogar geringe positive Solvatochromie registriert [14,15,26].

ESR-Spektroskopie an Komplex-Radikalanionen

Für die ESR-Untersuchungen an den laut Elektrochemie beständigen Radikalanionen der Dicarbylyl-Komplexe wurden die neutralen Verbindungen mit Kalium in THF reduziert (7).



Interpretation der ESR-Hyperfeinstruktur und die Zuordnung der Kopplungskonstanten erfolgten mit Hilfe bekannter Korrelationsdiagramme für die Bidiazinliganden sowie mit Hilfe der Daten von entsprechenden Tri- und Tetracarbonylmolybdänspezies [5,9,29]. In jedem Falle handelt es sich eindeutig um

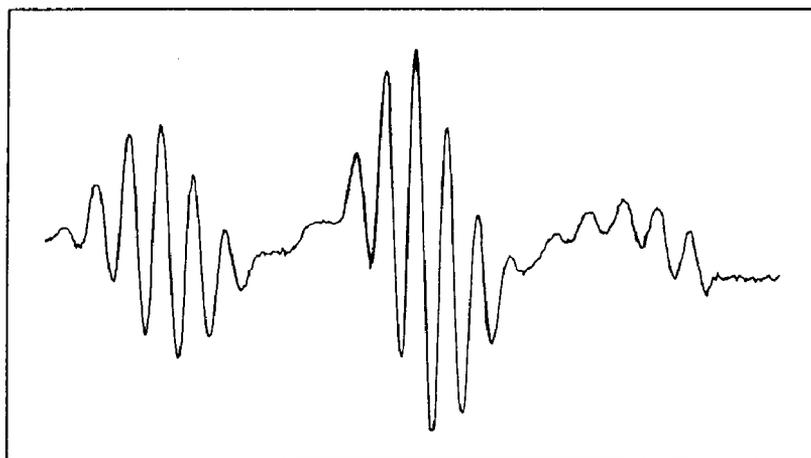


Fig. 5. ESR-Spektrum von $(\text{bpz}^{\bullet-})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2$.

Radikalanion-Komplexe [21], d.h. um Besetzung eines Ligand-zentrierten LUMO durch das freie Elektron. Die ebenfalls elektrochemisch reversible (s.o.) Ein-elektronenoxidation der Komplexe lieferte hingegen kein bei Raumtemperatur beobachtbares ESR-Signal; schnelle Relaxation ist für metallzentrierte paramagnetische Spezies (hier: $\text{Mo}^I = d^5$) charakteristisch [21,33].

Nicht in allen Fällen erbrachte die erzielbare Auflösung (Fig. 5) eine Bestimmung aller (^1H -, ^{14}N -)Kopplungskonstanten des Bidiazin-Radikalanions, die Analyse linienreicherer Spektren konnte mit Hilfe computergesteuerter Simulation verifiziert werden [32].

Während in den Spektren die ^{31}P -Kopplung dominiert, ist die Variation für die

Tabelle 5

Kopplungskonstanten a (mT) und g -Faktoren von Bidiazin-Radikalanionen und ihren Komplexen^a

Radikal	$a_{31\text{P}}$	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	g
$\text{bpdz}^{\bullet-}$		0.12 ^b	0.42 ^b		0.06	0.06	0.30	2.0036
$(\text{bpdz}^{\bullet-})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2$	3.40	^c	0.44 ^b		^c	^c	^c	2.007
$(\text{bpdz}^{\bullet-})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$	3.57	0.10 ^b	0.519 ^b		^c	0.206	0.30	2.0022
$(\text{bpdz}^{\bullet-})\text{Mo}(\text{CO})_4$		0.07 ^b	0.550 ^b		0.07	0.220	0.278	2.0021
$\text{bpm}^{\bullet-}$		0.316 ^b	0.009	0.158 ^b		0.177	0.144	2.0033
$(\text{bpm}^{\bullet-})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2$	1.974	0.283 ^b	^c	0.24 ^b		0.14	0.14	2.0024
$(\text{bpm}^{\bullet-})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$	1.760	0.26 ^b	^c	0.26 ^b		0.13	0.13	2.0017
$(\text{bpm}^{\bullet-})\text{Mo}(\text{CO})_4$		0.28 ^b	^c	0.26 ^b		0.15	0.15	2.0028
$\text{bpz}^{\bullet-}$		0.370 ^b		0.012	0.100 ^b	0.480	0.020	2.0033
$(\text{bpz}^{\bullet-})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2$	3.55	0.43 ^b		^c	^c	0.43	^c	2.0017
$(\text{bpz}^{\bullet-})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)_2$	3.44	0.45 ^b		^c	^c	0.45	^c	2.0027
$(\text{bpz}^{\bullet-})\text{Mo}(\text{CO})_4$		0.468 ^b		0.033	0.101 ^b	0.452	0.016	2.0026
$\text{bpym}^{\bullet-}$		0.143 ^b		0.143 ^b	0.015	0.492	0.015	2.0030
$(\text{bpym}^{\bullet-})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2$	1.593	0.18 ^b		0.18 ^b	^c	0.488	^c	2.0014
$(\text{bpym}^{\bullet-})\text{Mo}(\text{CO})_4$		0.228		0.228	0.053	0.495	0.053	2.0022

^a Vergleichswerte aus Lit. 5,9,29, zur Numerierung vgl. (3). Messungen in THF, Gegenion K^+ .

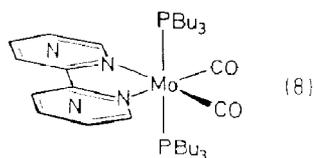
^b ^{14}N -Kopplungskonstanten. ^c Nicht beobachtet.

Bidiazin-Hyperfeinaufspaltung von Tetra-, Tri- und Dicarbonylmolybdän-Komplexradikalen sehr gering. Dabei bestätigt sich, daß das Bis(tributylphosphan)dicarbonylmolybdän(0)-Fragment eine kleinere polarisierende Störung für den Radikalanion-Liganden darstellt als die Tri- oder Tetracarbonylmetallfragmente. Entsprechend lassen sich in einem Vergleich (Tab. 5) die hier vorgestellten Werte zwischen denen der freien Radikalanion-Liganden [5,29] und der Tricarbonylkomplex-Radikale [9] einordnen. Da die Spektren, vom ^{31}P -Triplett abgesehen, große Ähnlichkeit mit den ESR-Spektren der freien Liganden zeigen, müssen die Absorptionen im Elektronenspektrum noch als MLCT-Übergänge bezeichnet werden.

Wie aus Tab. 5 ersichtlich, ist die Größe der dominierenden ^{31}P -Aufspaltung direkt abhängig von der ^{14}N -Kopplung des koordinierten Bidiazin-Radikalanions. Unterzieht man die ^{31}P - und die ^{14}N -Kopplungskonstanten einer linearen Regression, so erhält man für die resultierende Gerade

$$a_{\text{P}} = 6.47 \cdot a_{\text{N}} + 0.63 \text{ mT}$$

einen Korrelationskoeffizienten von 0.98. Dies weist nicht nur auf den isostrukturellen Charakter der Komplexe hin, sondern ist auch in Einklang mit dem hyperkonjugativen Mechanismus des Spintransfers vom Radikalanion-Liganden zur Metall-Phosphor- σ -Bindung [21,29,34]; in den Dicarbonylkomplexen sollte diese Bindung bevorzugt senkrecht zur π -Knoten-Ebene des *N*-heterocyclischen Liganden stehen (8). Für diesen Fall wird eine große ^{31}P -Aufspaltung erwartet, die aus der optimalen $\pi^*/\sigma_{\text{M-P}}^*$ -Hyperkonjugation resultiert [9,21]; für Hyperkonjugation gilt Gleichung (9) [21]:



$$a = (B_0 + B_2 \cdot \cos^2\theta) \cdot \rho^\pi \quad (9)$$

ρ^π = Spinpopulation

θ = Winkel zwischen π -Achse und σ -Bindung

B_0 , B_2 = Konstanten ($B_0 \ll B_2$)

Die relativ hohen Absolutbeträge der ^{31}P -Kopplungskonstanten sind zunächst eine Konsequenz aus dem großen magnetischen Kernmoment von ^{31}P und stellen laut Gl. 9 einen guten Hinweis auf die auch sterisch günstigste *cis*-Dicarbonyl/*trans*-Diphosphan-Anordnung (8) dar. Für andere Substitutionsprodukte würde man eine kleinere ^{31}P -Aufspaltung erwarten, da mindestens ein ^{31}P -Kern dann in der Ebene des *N*-heterocyclischen π -Systems liegt und so eine Hyperfeinkopplung nur aus der indirekten Spinpolarisation am Metallatom resultieren könnte [21,35]. Der hyperkonjugative Spintransfer erklärt also die relativ geringen ^{31}P -Werte für den bpym- und den bpm-Komplex, die HMO-Koeffizientenquadrate c_{N}^2 (LUMO) [3] und McLachlan-Spinpopulationen ρ^π [5] dieser Liganden sind ebenfalls relativ klein. Man erwartet daher verhältnismäßig geringe Wechselwirkung des freien Elektrons mit den koordinierenden Stickstoffatomen und damit auch geringeres Ausmaß von hyperkonjugativ zu den Phosphoratomen transferiertem Spin. Kopp-

lungskonstanten für die hiervon ebenfalls betroffenen Metallzentren konnten wegen der Linienbreite und der geringen Häufigkeit der Isotope $^{95,97}\text{Mo}$ (25.4%, $I = 5/2$) nicht ermittelt werden [5,14,29].

Im Vergleich von ^{31}P -Kopplungskonstanten der Tricarbonyl- und entsprechender Dicarbonylmolybdän-Komplexe fällt auf, daß bei den Liganden mit großem $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ (bpdz, bpy [10]) für die Tricarbonylkomplexe *größere* Kopplungen als für die Dicarbonylkomplexe beobachtet werden; umgekehrtes gilt für die Liganden mit kleinem $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ (bpm, bpz, bpym, dad [3,14]). Für die basischeren Liganden erwartet man wenig Änderung im Charge-Transfer-Verhalten durch die Substitution von CO mit PBu_3 , während bei den schwächeren Basen noch am ehesten mit einer Annäherung an den MLCT-LMCT-Übergang [26,30] zu rechnen ist. Aufgrund der Verwandtschaft des MLCT-angeregten Zustands (4) mit dem des reduzierten Komplexes (7) läßt sich hier also von ESR-Daten auf die Ligand-Metallfragment-Wechselwirkung im angeregten Zustand von Neutralkomplexen rückschließen.

Die Auswertung des g -Faktor-Verhaltens liefert wertvolle Informationen in Bezug auf die relative Lage der Molekül-Grenzorbitale [5,21,29]. In Näherung gilt [21,36]:

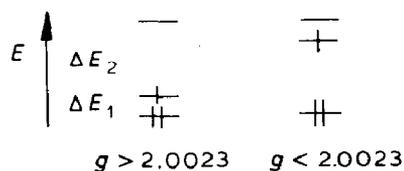
$$\Delta g = k \cdot \lambda (1/\Delta E_1 - 1/\Delta E_2) \quad (10)$$

$$\Delta g = g - g_e$$

k = Proportionalitätsfaktor

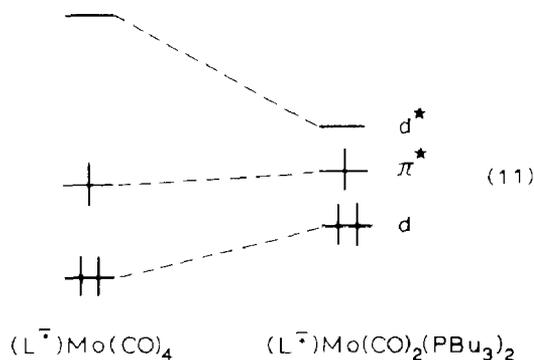
λ = Spin-Bahn-Kopplungskonstante

$g_e = g(\text{Elektron}) = 2.0023$



Hieraus folgt, daß der g -Faktor durch Substitution von CO mit Phosphan abgesenkt werden sollte [9,37], da hier neue, niedriger liegende $\sigma^*(\text{M-P})$ Orbitale hinzu kommen; die Bedeutung solcher Niveaus ist bereits an der erheblichen ^{31}P -Kopplung durch $\sigma_{\text{M-P}}^*$ -Hyperkonjugation ersichtlich. Die g -Faktoren der Komplexanionen zeigen jedoch zusätzlich einige Variation (Tab. 5). Am auffälligsten ist die starke Absenkung von g für $(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{Mo}(\text{bpdz}^-)$; es wurde bereits erwähnt, daß dies mit der Lichtempfindlichkeit der Verbindung zusammenhängen sollte. Für beide Effekte wäre dann ein niedrig liegender angeregter Zustand mit dissoziativem Charakter verantwortlich (6).

Bei diesem niedrig liegenden unbesetzten MO könnte es sich um das zweitniedrigste unbesetzte Molekülorbital (SLUMO) handeln, welches einen nur geringen Abstand zu dem hier durch Reduktion einfach besetzten MO einhält [3,10]. Dabei wäre jedoch wegen des MLCT-Charakters nicht mit einer Photolabilität zu rechnen [27]. Im Gegensatz zu den entsprechenden Tri- und Tetracarbonylkomplexen ist der g -Faktor bei den Dicarbonylen auch dadurch verringert, daß infolge der schwächeren Ligandenstärke von PBu_3 gegenüber CO eine geringere Aufspaltung der d -Niveaus stattfindet (Ligandeneffekt). Dadurch nähern sich die unbesetzten Metall- d -Niveaus (e_g in O_h -Symmetrie für das d^6 -System) dem durch Reduktion einfach besetzten



Niveau an, wodurch der relative Abstand von einfach besetztem zu doppelt besetztem Niveau größer wird und damit der g -Faktor abnimmt [5,19,21,26,29]. Wegen des bereits durch sichtbares Licht leicht populierbaren “ e_g ”-Niveaus ($d-d$ -Übergang) existiert eine große Dissoziationsneigung in Einklang mit den Erfahrungen an verwandten Systemen [19].

Zusammenfassung

Durch Umsetzung der vier isomeren Bidiazinliganden mit dem Metallfragment $(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2\text{Mo}^0$ werden Komplexe mit geringen Redoxpotential-Differenzen und langwelligen MLCT-Absorptionen erhalten. Der kleine HOMO/LUMO-Abstand ergibt sich vor allem durch die induktive Anhebung des metallzentrierten HOMO, insbesondere bei den basischen Liganden. In die gleiche Richtung wirkt sich geringe Destabilisierung des LUMO aus, dies betrifft vor allem die schwächer π -rückbindenden Liganden bpy und bpym. ESR-spektroskopische Untersuchungen an den reduzierten Verbindungen belegen, daß das ungepaarte Elektron überwiegend im heterocyclischen Liganden lokalisiert ist, große ^{31}P -Kopplungen resultieren aus der konformativ begünstigten optimalen Hyperkonjugation.

Es läßt sich eine Korrelation zwischen dem Grad der Lichtempfindlichkeit der Komplex-Verbindungen, der Breite ihrer MLCT-Absorption und der Abnahme des g -Faktors im Radikalanion feststellen. Hierin manifestiert sich die Nähe unbesetzter d -Orbitale zum LUMO, $d-d$ -Übergänge besitzen generell dissoziativen Charakter. Die Absenkung unbesetzter d -Niveaus folgt aus der geringeren Ligandenfeldaufspaltung durch den “schwächeren” Liganden PBu_3 , so daß diese Komplexe trotz erfolgreicher gezielter Verringerung der Charge-Transfer-Übergangsenergie nicht als Photosensibilisatoren geeignet sind [26,28]. Das Erkennen nachteiliger Effekte ist jedoch für ein erfolversprechendes Design neuer Photosensibilisatoren unumgänglich [28].

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsweise und verwendete Geräte sind kürzlich beschrieben worden [18]. Die kommerziell nicht erhältlichen Bidiazin-Liganden 3,3'-Bipyridazin und 4,4'-Bipyrimidin wurden nach bekannten Verfahren [1,3] dargestellt. Tris(triⁿbutylphosphan)acetonitrildicarbonylmolybdän wurde nach tom Dieck und Friedel erhalten [16].

Allgemeine Arbeitsvorschrift

670 mg (0.84 mmol) Tris(triⁿbutylphosphan)acetonitrildicarbonylmolybdän [16] werden mit 130 mg Bidiazinligand in 40 ml Hexan suspendiert. Das Reaktionsgefäß ist zum Schutz vor Licht mit Aluminiumfolie umwickelt. Es wird ca. 30 min auf 35 °C erwärmt, anschließend bei Raumtemperatur 8 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion und Einengen der Lösung können die dunkelfarbigem Komplexverbindungen mit Acetonitril ausgefällt werden. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol/Acetonitril werden Verunreinigungen entfernt.

Ausbeuten für die vier dargestellten Isomeren:

Mo(CO)₂(PBu₃)₂bpdz: 535 mg (91% bzgl. bpdz)

Mo(CO)₂(PBu₃)₂bpm: 510 mg (87% bzgl. bpm)

Mo(CO)₂(PBu₃)₂bpz: 525 mg (89% bzgl. bpz)

Mo(CO)₂(PBu₃)₂bpym: 500 mg (84% bzgl. bpym)

Wegen der hohen Empfindlichkeit müssen die Verbindungen unter Lichtausschluß bei -18 °C unter Schutzgas aufbewahrt werden, besondere Maßnahmen waren auch zur Durchführung der Elementaranalysen erforderlich:

C₃₄H₆₀O₂N₄P₂Mo (714.76); ber.: C, 57.13; H, 8.46; N, 7.83.

Mo(CO)₂(PBu₃)₂bpdz: gef.: C, 56.94; H, 8.29; N, 7.69;

Mo(CO)₂(PBu₃)₂bpm: gef.: C, 57.07; H, 8.40; N, 7.70;

Mo(CO)₂(PBu₃)₂bpz: gef.: C, 56.97; H, 8.41; N, 7.94;

Mo(CO)₂(PBu₃)₂bpym: gef.: C, 56.29; H, 8.40; N, 7.46.

Dank

Für Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk, dem Flughafen Frankfurt/Main AG, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG sowie der Hermann Willkomm-Stiftung. W. Kaim dankt der Karl Winnacker-Stiftung der Hoechst AG für ein Stipendium (1982–1987).

Literatur

- 1 S. Ernst und W. Kaim, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 430.
- 2 S. Ernst, Y. Kurth und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) 211.
- 3 S. Ernst und W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3578.
- 4 W. Kaim und S. Kohlmann, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3306.
- 5 W. Kaim und S. Ernst, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 5010.
- 6 W. Kaim und S. Kohlmann, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 68.
- 7 W. Kaim, S. Kohlmann, S. Ernst, B. Olbrich-Deußner, C. Bessenbacher und A. Schulz, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 215.
- 8 E.C. Alyea, J. Malito, S.D. Ernst, W. Kaim und S.J. Kohlmann, *Polyhedron*, eingereicht.
- 9 B. Olbrich-Deußner und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 71.
- 10 S. Ernst und W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta*, 114 (1986) 123.
- 11 S. Ernst, Dissertation, Universität Frankfurt, 1987.
- 12 S. Ernst und W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta*, 144 (1988) 223.
- 13 S. Kohlmann, Dissertation, Universität Frankfurt, 1988.
- 14 H. tom Dieck, K.D. Franz und F. Hohmann, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 163.
- 15 R.W. Balk, D.J. Stufkens und A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta*, 28 (1978) 133.

- 16 H. tom Dieck und H. Friedel, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1986) 375.
- 17 J.D. Memory und N.K. Wilson, *NMR of Aromatic Compounds*, Wiley, New York, 1982.
- 18 R. Groß und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 347.
- 19 R. Groß und W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 498.
- 20 H. tom Dieck und E. Kühl, *Z. Naturforsch. B.* 37 (1982) 324.
- 21 W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.*, 76 (1987) 187.
- 22 R. Groß und W. Kaim, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 251.
- 23 R.J. Crutchley, N. Kress und A.B.P. Lever, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 103.
- 24 C.V. Krishnan, C. Creutz, H.A. Schwarz und N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5617.
- 25 E.S. Dodsworth und A.B.P. Lever, *Chem. Phys. Lett.*, 112 (1984) 567; 119 (1985) 61 und 124 (1986) 152.
- 26 W. Kaim, S. Ernst und S. Kohlmann, *Chem. Unserer Zeit*, 21 (1987) 50.
- 27 G.L. Geoffrey und M.S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, 1979.
- 28 A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, F. Belser und A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 84 (1988) 85.
- 29 W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3365.
- 30 R. Groß und W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 3596.
- 31 S. Kohlmann, S. Ernst und W. Kaim, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 684.
- 32 W. Kaim, S. Ernst und S. Kohlmann, *Polyhedron*, 5 (1986) 445.
- 33 A. Bencini und D. Gatteschi, *Trans. Met. Chem. (New York)*, 8 (1982) 1.
- 34 W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) 171.
- 35 A. Alberti und C. Camaggi, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) C63.
- 36 F. Schneider, K. Möbius und M. Plato, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 888; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 819.
- 37 K.A.M. Creber, T.I. Ho, M.C. Depew, D. Weir und J.K.S. Wan, *Can. J. Chem.*, 60 (1985) 1504.