

Preliminary communication

**Bindungscharakteristik der H₂-koordinierenden Fragmente
 W(CO)₃(PR₃)₂. Aussergewöhnliche optische
 und elektrochemische Eigenschaften
 zweikerniger Pyrazinkomplexe ***

Wolfgang Bruns und Wolfgang Kaim *

Institut für anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 6. April 1990)

Abstract

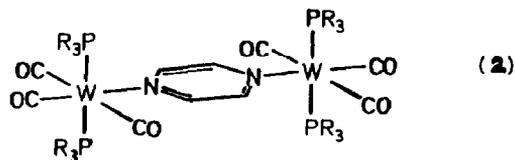
Dinuclear complexes of pyrazine with W(CO)₃(PR₃)₂, R = isopropyl and cyclohexyl, illustrate a remarkable combination of σ acceptor and π back-donating properties for these fragments. In particular, the complexes exhibit unique absorption spectra with a very intense (ϵ 77000 l M⁻¹ cm⁻¹) and extremely narrow charge transfer band (band width 850 cm⁻¹ at half height) in the near infrared region. Facile oxidation of the chemically equivalent metal centers occurs in two widely separated (610 mV) reversible steps which set the boundary for the first organometallic analogues of the Creutz–Taube ion.

Die unerwartete side-on-Koordination von undissoziiertem Diwasserstoff H₂ an ein Metallzentrum wurde erstmals durch Kubas und Mitarbeiter mit Hilfe des Metallfragments W(CO)₃(PR₃)₂, R = Isopropyl, strukturell belegt [1,2]. Theoretische Überlegungen legen nahe [2,3], daß hierbei sowohl der $\sigma(\text{H}_2) \rightarrow \text{Metall}$ -Bindung wie auch der $d(\text{Metall}) \rightarrow \sigma^*(\text{H}_2)$ -Rückbindung große Bedeutung zukommen (1); nur eine bestimmte Kombination aus beiden Effekten [3] führt im Verein mit räumlicher Restriktion zur reversiblen Koordination von H₂ bei nur wenig verlängertem H–H-Abstand [1,2].



* Professor Henry Taube zum 75. Geburtstag gewidmet.

Während Kubas und Mitarbeiter auch über die Synthesen von Pyridin-Komplexen dieser Fragmente berichteten [4], stellen wir hier erste zweikernige Koordinationsverbindungen (2) mit Pyrazin (pz) vor. Pyrazine sind—vor allem in der zweiten Stufe—sehr schwache σ -Basen [5], sie sind jedoch aufgrund niedrig liegender π^* -Niveaus gut zur Elektronenaufnahme über π -Rückbindung befähigt [5–8].



R = ⁱPr, Chx

Verbindungen (2) wurden aus den "freien" Fragmenten $W(CO)_3(PR_3)_2$ [4] und dem Liganden synthetisiert und lieferten die zu erwartenden analytischen Daten. Cyclovoltammetrische Untersuchungen des weitaus besser löslichen Triisopropylphosphan-Komplexes in Dichlormethan/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat zeigen elektrochemisch reversible, Pyrazin-zentrierte Reduktion [6] bei im Vergleich zum freien Liganden [5,6] etwas weniger negativem Potential (Tabelle 1); andererseits ist die metallzentrierte Oxidation aufgrund der Anwesenheit zweier elektronenreicher Phosphanliganden pro Wolframatom sehr erleichtert. Kürzlich haben wir schon für die ersten elektronentransfer-katalytisch dargestellten Monophosphantetracarbonylwolfram-Komplexe π -acider N-Heterocyclen derartige Effekte—wenn auch in geringerem Ausmaß—festgestellt [9].

Tabelle 1

Elektrochemische ^a und optische Eigenschaften von zweikernigen Pyrazin(pz)-Diwolframkomplexen

	pz[W(CO) ₅] ₂	pz[W(CO) ₃ (PR ₃) ₂] ₂	
		R = Isopropyl	R = Cyclohexyl
E_{red}	-1.44(75)	-1.96(90)	^b
E_{ox1}	+0.71 ^c	-0.62(75)	^b
E_{ox2}	/	-0.01(75)	^b
$\Delta E_{ox1/2}$	/	0.61	^b
$\Delta E_{ox/red}$	≈ 2.2	1.34	^b
$\bar{\nu}_{CT}^{max}$ (cm ⁻¹)			
in Toluol	19530	10850	9880
in CH ₂ Cl ₂	19190	11040	9950
in DMF	22420	11950	10990
$\Delta \nu_{1/2}$ (cm ⁻¹)	≈ 4000	850	1700
(in Toluol)			
ϵ (l M ⁻¹ cm ⁻¹)	12000 ^d	77000	^b
(in Toluol)			
E_{CT} (eV) ^e	2.38	1.37	
$-\Delta E_{ox/red}$ (V)	-2.2	-1.34	
(in CH ₂ Cl ₂)	= 0.18	= 0.03	

^a Potentiale in V gegen Ferrocen/Ferricinium (+0.31 V vs. SCE). Messungen bei 100 mV/s, Peakpotentialdifferenzen in Klammern. Elektrolyt: Dichlormethan/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat.

^b Löslichkeit zu gering. ^c Anodisches Peakpotential für irreversible Oxidation selbst bei 20 V/s Registriergeschwindigkeit. ^d Aus Literatur 8. ^e 1 eV = 8066 cm⁻¹.

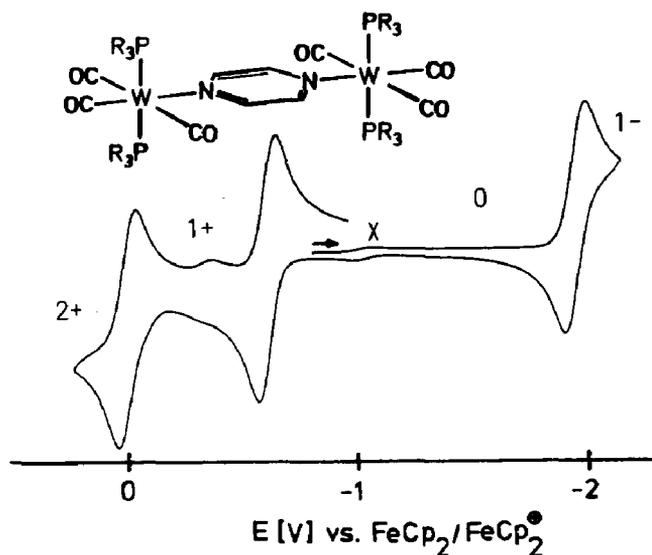


Fig. 1. Cyclovoltammogramm des zweikernigen Pyrazin-Komplexes (R = Isopropyl) in Dichlormethan/0.1 M Bu_4NClO_4 bei 100 mV/s (X: Dissoziationsprodukt der Zweitoxidation).

Bemerkenswert ist die Aufspaltung der beiden Oxidationsprozesse für die beiden chemisch äquivalenten Metallzentren in den zweikernigen Pyrazin-Komplexen (Fig. 1); mit einer Redoxpotentialdifferenz von 0.61 V zeigt dieses erste elektrochemisch reversibel reagierende metallorganische Analoge [6] des Creutz-Taube-Systems [10] eine sogar noch deutlich stärkere Stabilisierung der gemischtvalenten Form gegenüber Disproportionierung als das rein anorganische Vorbild ($\Delta E_{\text{ox}1/2} = 0.38 \text{ V}$ [10]).

In noch stärkerem Maße als bei Monophosphantetracarbonylwolfram-Komplexen [9] kommt es für die Verbindungen π -acidier Heterocyclen mit Diphosphantricarbonylwolfram-Fragmenten zu einer Annäherung der Grenzorbitale und damit zu langwelliger Verschiebung der Charge-Transfer-Absorption [11]. In der Tat findet bei den zweikernigen Pyrazin-Komplexen die Lichtabsorption bereits in dem für mögliche Anwendungen (Informationsspeicherung mit Hilfe von Diodenlasern [12]) immer wichtiger werdenden nahen Infrarotbereich statt; einzigartig sind allerdings die lösungsmittelabhängige Intensität und Schärfe der langwelligeren Absorptionsbande (Fig. 2). Offenbar sind gerade in Toluol-Lösung des Isopropylphosphan-Komplexes die Geometrien von Grund- und Charge-Transfer-angeregtem Zustand aufgrund von Metall/Ligand-Orbitalmischung so ähnlich geworden, daß die Franck-Condon-Faktoren außergewöhnlich klein werden [13]; derartige, intensiv und schmalbandig absorbierende Systeme sind für Anwendung in der Photonik interessant [12].

Die Absorptionsenergie in eV, gemessen am Absorptionsmaximum, korreliert gut mit der Differenz (in Volt) der Redoxpotentiale [13] (Tabelle 1); dies wie auch die nur geringe Solvatochromie [8,13,14] bestätigt zusätzlich die sehr ähnliche Charakteristik von Grund- und erstem Charge-Transfer-angeregtem Zustand. Weitere schwächere Absorptionen im Spektrum (Fig. 2) lassen sich unschwierig zuordnen: Die breite kurzwellige Schulter der Charge-Transfer-Hauptbande ($b_{2g} \rightarrow b_{3u}$ in D_{2h} -Symmetrie [7]) rührt von einem weniger Überlappungs-erlaubten, unterschied-

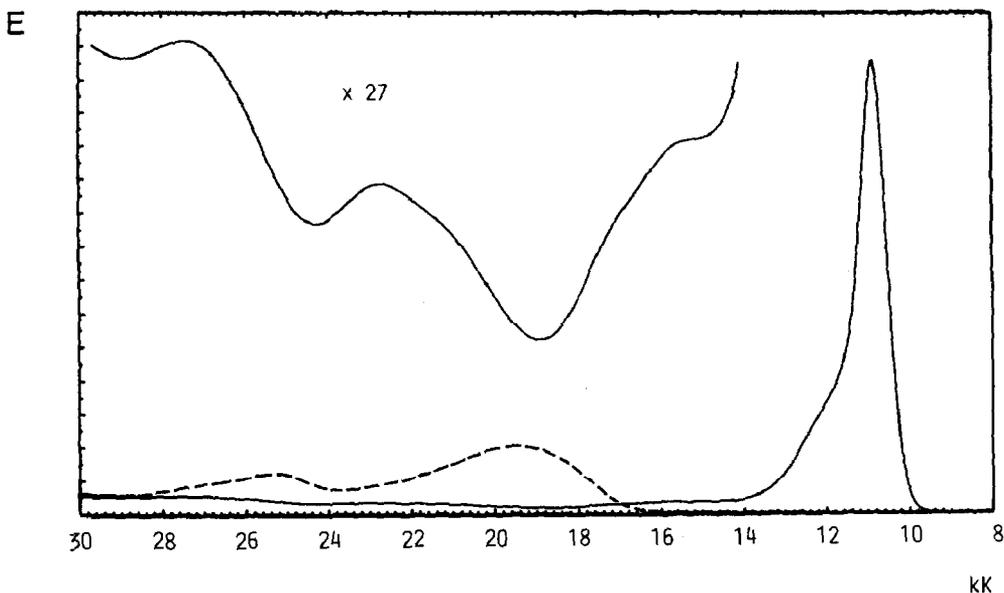


Fig. 2. Absorptionsspektren zweikerniger Pyrazin-Diwolframkomplexe in Toluol-Lösung: $(\mu\text{-pz})[\text{W}(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2$ (—) und $(\mu\text{-pz})[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (---); gleiche Extinktionsskala. Verstärkter kurzwelliger Bereich (Faktor 27) des Bis(diphosphan)-Komplexes lässt weniger intensive Banden erkennen ($1 \text{ kK} = 1000 \text{ cm}^{-1}$).

lich polarisierten $d \rightarrow \pi^*$ -Übergang $b_{1g} \rightarrow b_{3u}$ [7] aus den d^6 -Systemen der Metallzentren her [6,7]. Bei ca. 439 nm (22.78 kK) beobachtet man in Toluol- oder THF-Lösung die Laporte-verbotenen [13] Ligandenfeld ($d \rightarrow d$)-Übergänge, wie sie auch im H_2 -Komplex selbst sichtbar sind [15]. Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Übergänge zum zweitniedrigsten π^* -Orbital (a_u [5,7] des Pyrazins mit einer Knotenfläche durch die Koordinations-Positionen 1 und 4) sollten nur sehr geringe Intensität liefern [16] (Bande bei 16 kK ?), so daß erst mit der Aromatentypischen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 267 nm (in THF) wieder eine intensive Absorption auftritt.

Eigenschaften der oxidierten (gemischtvalenten) und reduzierten Formen werden derzeit untersucht; bereits die neutralen Komplexe zeigen jedoch schon, daß H_2 -koordinierende Metallfragmente auch mit weniger ungewöhnlichen Liganden Komplexe mit besonderen Eigenschaften bilden können.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter Argon als Schutzgas. Lösungsmittel wurden unter Argon getrocknet und frisch destilliert eingesetzt. Infrarotspektren wurden auf einem Gerät Perkin-Elmer 684, ^1H -NMR-Spektren auf einem Spektrometer Bruker WP 60 gemessen. Elektronenabsorptionsspektren wurden mit dem UV/VIS/NIR-Spektrometer Omega 10 von Bruins Instruments (Puchheim) registriert. Cyclovoltammetrische Untersuchungen erfolgten mit dem System PAR 175/273 an einer Glaskohlenstoffelektrode bei Registriergeschwindigkeiten von 20 bis 20000 mV/s. Redoxpotentiale wurden mit Hilfe des Ferrocen/Ferricinium-Paares (+0.31 V

gegen gesättigte Kalomelektrode) bestimmt. Wegen der Dissoziationsneigung der Komplexe erfolgten sämtliche Messungen sofort nach Lösen der Verbindungen.

Die Komplexe $W(CO)_3(PR_3)_2$, R = Isopropyl, Cyclohexyl, wurden nach [4] dargestellt.

Synthese zweikerniger Pyrazin-Komplex. Zugabe von 10 ml Toluol zu vorgelegten 1.14 g (1.94 mmol) $W(CO)_3(P^iPr_3)_2$ und 75 mg (0.94 mmol) Pyrazin resultiert in einer sofortigen Bildung des tiefgrünen zweikernigen Produktkomplexes. Nach 30-minütigem Rühren der Mischung wird abfiltriert, mit wenig Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.90 g (76%) eines dunkelgrünen Pulvers. Analyse: Gef.: C, 43.89; H, 7.22; N, 2.19%. Summenformel $C_{46}H_{88}N_2O_6P_4W_2$ (Molmasse 1256.8); Ber.: C, 43.96; H, 7.06; N, 2.23%. IR (Toluol-Lösung): $\nu(CO)$ 1923, 1824, 1816 cm^{-1} ; IR (Nujol): $\nu(CO)$ 1919, 1805, 1792 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6) δ in ppm: 1.25 (dd, 72H, Isopropyl- CH_3), 2.25 (m, 12H, Isopropyl-CH), 7.85 (s, 4H, Pyrazin-CH); $^3J(HH) = 6.7$ Hz, $^3J(PH) = 12.3$ Hz.

(μ -Pyrazin) $[W(CO)_3(PChx_3)_2]_2$ wurde entsprechend hergestellt, die schwerere Löslichkeit machte sechsstündiges Rühren erforderlich. Ausbeute 72% eines graugrünen Pulvers. Analyse: Gef. C, 57.22; H, 7.97; N, 1.27%. Summenformel $C_{82}H_{136}N_2O_6P_4W_2$ (Molmasse 1737.2); Ber. C, 56.68; H, 7.98; N, 1.61%. IR (Nujol): $\nu(CO)$ 1920, 1814, 1800 cm^{-1} .

Dank. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 270 gefördert.

Literatur

- 1 G.J. Kubas, R.R. Ryan, B.L. Swanson, P.J. Vergamini und H.J. Wassermann, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 451.
- 2 G.J. Kubas, Acc. Chem. Res., 21 (1988) 120. Vgl. auch W.D. Harmann und H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 2261.
- 3 P.J. Hay, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 705; J. Eckert, G.J. Kubas, J.H. Hall, P.J. Hay und C.M. Boyle, Ibid., 112 (1990) 2324.
- 4 H.J. Wasserman, G.J. Kubas und R.R. Ryan, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 2294.
- 5 W. Kaim, Angew. Chem., 95 (1983) 201; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 171.
- 6 R. Gross und W. Kaim, Inorg. Chem., 25 (1986) 498.
- 7 H. Daamen, D.J. Stufkens, und A. Oskam, Inorg. Chim. Acta, 39 (1980) 75.
- 8 M.M. Zulu und A.J. Lees, Organometallics, 8 (1989) 955, und dort zitierte Literatur.
- 9 B. Olbrich-Deussner und W. Kaim, J. Organomet. Chem., 361 (1989) 335.
- 10 C. Creutz und H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 1086.
- 11 Vgl. S. Ernst, S. Kohlmann und W. Kaim, J. Organomet. Chem., 354 (1988) 177.
- 12 J. Fabian und R. Zahradnik, Angew. Chem., 101 (1989) 693; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 28 (1989) 677.
- 13 A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, 2. Aufl. Elsevier, Amsterdam, 1984.
- 14 W. Kaim, S. Kohlmann, S. Ernst, B. Olbrich-Deussner, C. Bessenbacher und A. Schulz, J. Organomet. Chem., 321 (1987) 215.
- 15 W. Bruns und W. Kaim, unveröffentlicht.
- 16 A. Schulz, Dissertation, Universität Stuttgart, 1989.