

Sauerstoff-Tripod-Ligand  $L^-$  der intermediäre Wechsel dreizähnige/zweizähnige Koordination energetisch günstiger ist als die „slipping reaction“  $\eta^5\text{-Cp}/\eta^3\text{-Cp}$ <sup>[12]</sup>. Es ist ein interessanter Aspekt der Chemie dieser Rhodium-Komplexe, daß die Sauerstoff-Tripod-Liganden an Rhodium gebunden bleiben. Es ist ganz untypisch, daß Sauerstoff-Liganden inerte Komplexe mit Metallen in niedrigen Wertigkeitsstufen bilden. Hier eröffnet sich eine Möglichkeit, den Einfluß eines Ligandentyps zu studieren, der sich in seinen sterischen und elektronischen Eigenschaften deutlich von den isoelektronischen und in der Organometall-Chemie ubiquitären  $C_5H_5^-$ - und  $C_5Me_5^-$ -Liganden unterscheidet.

Eingegangen am 18. März,  
in veränderter Fassung am 3. Juni 1985 [Z 1231]

- [1] W. Kläui, A. Müller, M. Scotti, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) 45.
- [2] W. Kläui, J. Okuda, M. Scotti, M. Valderrama, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) C26.
- [3] W. Kläui, A. Müller, unveröffentlicht.
- [4] Arbeitsvorschrift: **2a**: Zu einer Suspension von 35 mg (0.09 mmol)  $[(Rh(CO)_2Cl)_2]$  in 25 mL Chloroform gibt man eine Lösung von 131 mg (0.28 mmol) NaL in 5 mL Chloroform. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei 25°C gerührt, anschließend im Vakuum eingedampft, und der Rückstand wird mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird aus Dichlormethan umkristallisiert. Ausbeute 66 mg (61%) gelbe, luftstabile Kristalle. –  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.75$  (virt. q, 18 H,  $OCH_3$ ), 5.07 (s, 5 H,  $C_5H_5$ ). – IR (KBr): 1838 (s,  $\nu(CO)$ ), 1115  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(P=O)$ ). –  $M_r$  (osm.  $CH_2Cl_2$ ) 1184 (ber. 1192). – Korrekte C,H-Analyse. – **2b**: Aus 78 mg (0.20 mmol)  $[(Rh(CO)_2Cl)_2]$  und 246 mg (0.44 mmol) NaL in 30 mL Hexan, Aufarbeitung wie oben angegeben. Ausbeute 214 mg (78%) gelbe, luftstabile Kristalle. –  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.26$  (t, 18 H,  $CH_3$ ), 4.10 (m, 12 H,  $OCH_2$ ), 5.00 (s, 5 H,  $C_5H_5$ ). – IR (KBr): 1835 (s,  $\nu(CO)$ ), 1120  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(P=O)$ ). –  $M_r$  (osm.  $CH_2Cl_2$ ) 1342 (ber. 1360). – Korrekte C,H-Analyse.
- [5] O. S. Mills, J. P. Nice, *J. Organomet. Chem.* 10 (1967) 337.
- [6] F. A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.* 4 (1975) 27.
- [7] J. G. Norman, Jr., H. G. Koliari, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 791.
- [8] R. Hill, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 2622.
- [9] I. Fischer, K. Hildenbrand, E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* 87 (1975) 35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 54.
- [10] S.-I. Murahashi, T. Mizoguchi, T. Hosokawa, I. Moritani, Y. Kai, M. Kohara, N. Yasuoka, N. Kasai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 563.
- [11] H. G. Schuster-Woldan, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1657.
- [12] Siehe zum Beispiel F. Basolo, R. G. Pearson: *Mechanismen in der anorganischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1973, Kapitel 7.1; F. Basolo, *Inorg. Chim. Acta* 50 (1981) 65; J. A. S. Howell, P. M. Burkinshaw, *Chem. Rev.* 83 (1983) 557, Abschnitt X.

## Äußerst langwellige Charge-Transfer-Absorptionen von zweikernigen Komplexen mit azomodifizierten 2,2'-Bipyridyl-Liganden\*\*

Von Stephan Kohlmann, Sylvia Ernst und Wolfgang Kaim\*

Der gezielte Aufbau von Komplexen mit sehr langwelligen Charge-Transfer-Absorptionen interessiert wegen ihrer potentiellen Verwendbarkeit zur chemischen Nutzung von Solarenergie, da ein erheblicher Teil der die Erdoberfläche erreichen Sonnenstrahlung im nahen Infrarot (NIR) liegt<sup>[13]</sup>. Angesichts der vorteilhaften photophysikalischen

Eigenschaften von Komplexen mit  $\alpha$ -Diiminen des 2,2'-Bipyridin(bpy)-Typs<sup>[2]</sup> haben wir dieses System durch koordinationsfähige, difunktionelle  $\pi$ -Acceptor-Molekülteile modifiziert und insbesondere mehrere Metallkomplex-Fragmente eingeführt; diese Maßnahme sollte große Effekte hervorrufen<sup>[3]</sup>.

Wir wählten die verbrückenden Bis(Chelat)-Liganden 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin **1**<sup>[4]</sup> und Azo-2,2'-di-pyridin **2**<sup>[5]</sup>, die die  $\pi$ -elektronenarme Azo-Funktion  $=N=N-$ <sup>[6]</sup> enthalten, und berichten über die zweikernigen Komplexe **1a-d** und **2a,d** mit low-spin-d<sup>6</sup>-Metallkomplex-Fragmenten<sup>[7]</sup> (siehe Tabelle 1).

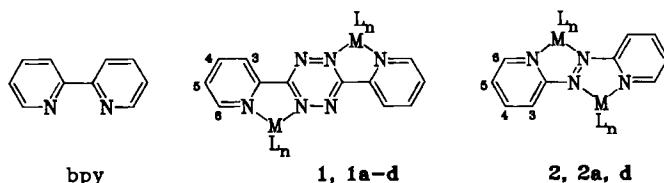


Tabelle 1. Langwellige Absorptionsmaxima  $\lambda$  [nm] und Reduktionspotentiale  $E_{red}$  [V vs. SCE] [a] der Liganden **1** und **2** und ihrer zweikernigen d<sup>6</sup>-Metall-Komplexe.

Verb.	ML <sub>n</sub>	$\lambda$ (Toluol)	$\lambda$ (Acetonitril)	$E_{red}$
<b>1</b>	—	546	540	-0.72
<b>1a</b>	$Mo(CO)_4$	909	819	-0.07
<b>1b</b>	$W(CO)_4$	905	814	-0.06
<b>1c</b>	<i>fac</i> - $Mn(CO)_3Br$	903	762	[b]
<b>1d</b>	$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	[c]	688	-0.03 [d]
<b>2</b>	—	466	460	-0.96
<b>2a</b>	$Mo(CO)_4$	918 [e]	815	+0.04
<b>2d</b>	$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	[c]	790	+0.27 [d]

[a] Messungen in Dimethylformamid/0.1 M  $Bu_4N^+ClO_4^-$ , Cyclovoltammetrie an einer Glaskohlenstoffelektrode. [b] Irreversible Stufe. [c] Messungen nicht möglich wegen Unlöslichkeit. [d] Messung in Acetonitril/0.1 M  $Bu_4N^+ClO_4^-$ . [e] Absorptionsmaximum von 952 nm in Isooctan.

Die langwelligen Absorptionsmaxima, die bei den Liganden aufgrund von  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungen bereits im sichtbaren Bereich und in den einkernigen Komplexen<sup>[8]</sup> zwischen 550 und 700 nm liegen, erreichen in den zweikernigen Komplexen den NIR-Bereich (Abb. 1, Tabelle 1).

Sowohl die Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon = 10^4 - 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) als auch die charakteristische Lösungsmittelabhängigkeit (negative Solvatochromie<sup>[9]</sup>) weisen auf Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Übergänge hin; für die Komplexe **1a, d** bestätigen ESR-Untersuchungen redu-

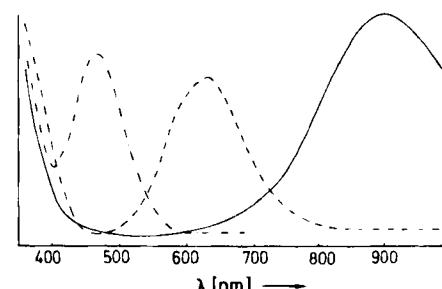


Abb. 1. Absorptionsspektren des Liganden **2** (---), des einkernigen Komplexes  $[2 Mo(CO)_4]$  (- - -) und des zweikernigen Komplexes  $[2 [Mo(CO)_4]_2]$ ; **1a** (—) in Toluol (Bandenintensitäten nicht maßstäblich). Lösungen des einkernigen Komplexes sind tiefblau, Lösungen von **2a** haben aufgrund der Absorptionslücke im Sichtbaren eine schwachgrüne Farbe (Bandenausläufer aus dem NIR- und UV-Bereich).

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. S. Ernst,  
Dipl.-Chem. S. Kohlmann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hermann-Wilkomm-Stiftung, der Flughafen Frankfurt/Main AG, der BASF AG, der Degussa AG sowie von der Karl-Winnacker-Stiftung der Hoechst AG unterstützt. Für Absorptionsmessungen im NIR-Bereich danken wir Dipl.-Chem. D. Ventur und Prof. Dr. K. Wieghardt (Bochum).

zierter Spezies<sup>[10]</sup> den  $\pi^*$ -Charakter des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO).

Die äußerst niedrige Lage des Komplex-LUMO illustrieren elektrochemische Daten (Tabelle 1): Die zweikernigen Komplexe **1a**, **b**, **d** und **2a** werden bereits bei ca. 0 V relativ zur gesättigten Kalomel-Elektrode reduziert, der zweikernige Ruthenium(II)-Komplex **2d** ist sogar ein stärkerer Acceptor als Tetracyanethylen (TCNE,  $E_{\text{red}} = +0.24 \text{ V}^{[11]}$ ) und übertrifft damit deutlich alle bisherigen Polyazinruthenium(II)-Komplexe<sup>[3, 12]</sup>.

Aus den Redoxpotentialen ergeben sich Anhaltspunkte zur Konzeption weiterer Komplexe mit geringem Grenzorbitalabstand und dementsprechend langwelliger Charge-Transfer-Absorption. Einerseits müssen die Liganden leicht reduziert werden können, andererseits sollte das besetzte Metall-d-Niveau durch den Verlust rückbindungsfähiger Liganden energetisch destabilisiert sein. In den Komplexen von **1** und **2** wird die gewünschte Charge-Transfer-Wechselwirkung durch Koordination an die Azo-Stickstoffzentren ermöglicht; Chelatkoordination mit Hilfe der basischen, aber nur schwach rückbindenden 2-Pyridyl-Substituenten stabilisiert den Komplex gegenüber Dissoziation.

Die räumliche Bedrängnis in der koordinationsinduzierten *trans*-Konformation des Liganden **2** hat einige interessante Konsequenzen. So konnten zwar einkernige<sup>[8]</sup>, jedoch keine zweikernigen Komplexe dieses Liganden mit Tetracarbonylwolfram oder Bromo(tricarbonyl)mangan erhalten werden; Modellbetrachtungen wie auch die auffallende  $^1\text{H-NMR}$ -Tieffeldverschiebung für die Pyridylprotonen H-3 in **2a**<sup>[7]</sup> lassen auf eine sterische Wechselwirkung zwischen diesen und den äquatorialen Substituenten L schließen, wenn zweikernige Komplexe mit planarer Konformation des Liganden **2** vorliegen.

Bemerkenswert ist ferner die Ähnlichkeit der Komplexe **1a** und **2a** sowie der Befund, daß das  $\pi$ -Acceptor-Niveau von **2d** niedriger als das von **1d** liegt – obwohl der Ligand **1** leichter reduzierbar ist als **2** (Tabelle 1). Zum einen manifestiert sich hier eine stärkere Reaktion des kleineren Systems **2** auf *N*-Koordination<sup>[13]</sup>, zum anderen ist aber auch die relative Nähe der Metallzentren in Zweikernkomplexen von **2** zu beachten: Anwendung des Modells von Richardson und Taube<sup>[14]</sup> ergibt in diesem Falle mit ca. 460 pm einen geringeren Metall-Metall-Abstand als für  $\text{N}_2$ -verbrückte Zweikernkomplexe ( $d_{\text{M-M}} = 500 \text{ pm}^{[14]}$ ).

Eingegangen am 16. April 1985 [Z. 1268]

#### CAS-Registry-Nummern:

**1a:** 97374-20-4 / **1b:** 97374-21-5 / **1c:** 97374-22-6 / **1d:** 97374-24-8 / **2a:** 97374-25-9 / **2d:** 97374-27-1 / [(thf)W(CO)<sub>5</sub>]: 36477-75-5 / BrMn(CO)<sub>5</sub>: 14516-54-2 / *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 19542-80-4 / Tetracarbonyl(norbornadien)-molybdän: 12146-37-1.

[6] Zur Verwendung der Azogruppe in klassischen Komplexbildnern vgl. F. Umland: *Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1971.

[7] a) Herstellung von **1a** und **2a** durch Umsetzung von Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän im Überschuß mit **1** bzw. **2** in Toluol. Nach Abziehen von Lösungsmittel, Olefin und Olefinkomplex im Vakuum (und säulenchromatographischer Reinigung von **2a** an Florisil) wird aus Toluol/Hexan umkristallisiert; Ausbeute 76% (**1a**) bzw. 5% (**2a**), dunkle Kristalle, korrekte Elementaranalysen. IR (THF;  $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$ ): **1a**: 1995, 1940 (br), 1875; **2a**: 1985, 1945, 1908, 1872.  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): **1a**:  $\delta = 7.62$  (dd, H-5), 8.08 (dd, H-4), 8.81 (d, H-3), 9.06 (d, H-6);  $^2J_{3,4} = 8 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{4,5} = 7 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{5,6} = 5 \text{ Hz}$ ; **2a**:  $\delta = 7.53$  (dd, H-5), 7.98 (ddd, H-4), 9.04 (dd, H-6), 9.17 (d, H-3);  $^2J_{3,4} = 8.6 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{4,5} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{5,6} = 5.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{4,6} = 1.5 \text{ Hz}$ . – Herstellung von **1b** aus photolytisch erzeugtem [(thf)W(CO)<sub>5</sub>] und **1** bei 0°C in Tetrahydrofuran; Reinigung des zersetzbaren Komplexes wie bei **1a**; Ausbeute 36%, dunkle Kristalle. IR (THF;  $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$ ): 1979, 1935 (br), 1872. – Herstellung von **1c** aus BrMn(CO)<sub>5</sub> und **1** in Toluol, säulenchromatographische Reinigung (Florisil); Ausbeute 35%, dunkle Kristalle, korrekte Elementaranalyse. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$ ): 2022, 1965, 1945.  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\delta = 7.78$  (H-5), 8.20 (H-4), 8.84 (H-3), 9.14 (H-6), alle Signale breit. – Herstellung von **1d** und **2d** aus *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-2H<sub>2</sub>O und **1** bzw. **2** in Wasser/Ethanol (2:1) unter Rückfluß. Fällung als Tetraakis(hexafluorophosphat) und säulenchromatographische Reinigung (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN) liefern die analysenreinen Komplexe als Tetrahydrate; Ausbeuten 23% (**1d**) bzw. 5% (**2d**).

[8] Einkernige Komplexe von **1** und **2** werden durch entsprechende Reaktionen im 1:1-Verhältnis der Reaktanten erhalten: S. Kohlmann, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt 1985.

[9] Vgl. H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* 104 (1971) 110; D. M. Manuta, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3825.

[10] W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck; *Polyhedron*, im Druck.

[11] M. E. Peover, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 2370.

[12] Vgl. die Zusammenfassung in E. A. Seddon, K. R. Seddon: *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 414f. und 1173f.

[13] Vgl. Ergebnisse von Hückel-MO-Störungsrechnungen: W. Kaim, S. Kohlmann, unveröffentlicht.

[14] D. E. Richardson, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 40;  $d_{\text{N-M}} = 200 \text{ pm}$ .

## Berechnung der Ladungsverteilung in konjuguierten Systemen durch eine Quantifizierung des Mesomeriekonzeptes\*\*

Von Johann Gasteiger\* und Heinz Saller

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Mesomerielehre oder Resonanztheorie hat sich in der organisch-chemischen Grundausbildung einen festen Platz gesichert<sup>[1]</sup>. Die Resonanztheorie hat zwar einen quantenmechanischen Hintergrund in der Valence-Bond-Methode; in den Händen des Organikers ist sie aber nur ein qualitatives Konzept. Zwar wird von unterschiedlichen Gewichten einzelner Resonanzstrukturen gesprochen, doch fehlte bisher eine einfache Methode, diese Gewichte auch quantitativ auszudrücken.

Wir haben nun ein empirisches Verfahren entwickelt, das genau dies leistet und das es ermöglicht, die Ladungsverteilung in  $\pi$ -Systemen aufgrund der Zuordnung von Gewichten zu den Grenzstrukturen zu berechnen. Anhand dieser Ladungen können dann physikalische und chemische Eigenschaften von Verbindungen vorhergesagt werden. Das Gewicht  $w$  jeder Grenzstruktur setzt sich aus einem formalen (topologischen) und einem elektronischen Anteil zusammen. Zur Festlegung des topologischen Gewichts  $w_i$  werden die Grenzstrukturen danach klassifiziert, ob eine Verminderung der Zahl der kovalenten Bindungen

[\*] Priv.-Doz. Dr. J. Gasteiger, Dipl.-Chem. H. Saller  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt; Rechenzeit wurde vom Leibniz-Rechenzentrum München zur Verfügung gestellt.