

Ein paramagnetischer Diniobkomplex mit sehr kurzem Nb-Nb-Abstand: Hinweis auf eine Nb-Nb-Pseudo-Dreifachbindung?**

Maryam Tayebani, Khalil Feghali, Sandro Gambarotta,* Glenn P. A. Yap und Laurence K. Thompson*

Für niedervalente Übergangsmetalle der zweiten und dritten Reihe ist es typisch, ausgeprägte und stabile M-M-Bindungen zu bilden.^[1, 2] Zweiwertige Metalle der fünften Gruppe bilden diesbezüglich eine verwirrende Ausnahme. Prinzipiell sind sie wegen der d³-Elektronenkonfiguration gute Kandidaten für die Bildung von Dreifachbindungen. In einigen zweikernigen V^{II}-Komplexen liegen in der Tat überaus kurze V≡V-Dreifachbindungen vor,^[3] allerdings scheinen diese Bindungen paradoxe Weise recht schwach zu sein,^[4] wie auch die Cr-Cr-Vierfachbindung in Dichromverbindungen.^[5] Umgekehrt liegen für die schwereren Nb- und Ta-Homologen keine solchen Informationen vor, weil die wenigen bekannten zwei- und vielkernigen M^{II}-Verbindungen para- oder diamagnetisch sind und große M-M-Abstände aufweisen.^[6-8] Ein Nb^{II}-Komplex eines drei Zentren chelatisierenden Pyrimidinatliganden^[9] weist eine charakteristische Schaufelrad-Ge- stalt und den bislang kürzesten Nb-Nb-Abstand (2.2035(9) Å) auf. Aufgrund seines Diamagnetismus wurde vorgeschlagen, daß eine „intrinsisch stabile“ Nb≡Nb-Bindung vorliegt.^[10h] Um einen Eindruck von der Stärke der Nb-Nb-Wechselwirkung zu gewinnen, strebten wir die Herstellung eines weiteren Schaufelrad-Diniobkomplexes an. Als Ligand wählten wir aber das 7-Azaindolylianion, dessen Bißwinkel gewöhnlich große Intermetallabstände begünstigt.^[10]

Die Reaktion von [Nb₂Cl₅Li(tmeda)₃] (tmeda = N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin) mit vier Äquivalenten 7-Azaindolyllithium in THF lieferte eine tiefblaue Lösung, aus der dunkelblaue Kristalle von [(7-azaindolyl)₄Nb₂(μ -Cl)-Li(thf)₃]₂ · 2 THF **1** in guter Ausbeute isoliert wurden. Der Komplex ist zweikernig, und die beiden Nb-Atome werden durch vier 7-Azaindolylianionen verbrückt, die zusammen mit der Nb₂-Einheit die charakteristische Schaufelrad-Konfiguration bilden (Abbildung 1). Aber im Unterschied zu dem bereits beschriebenen Pyrimidinatkomplex^[9] weist **1** zwei endständig gebundene LiCl-Einheiten entlang der Verbindungsachse zwischen den Metallzentren auf, so daß die Niobatome formal pyramidal koordiniert sind. Der Nb-Nb-Abstand ist nur 0.065 Å größer als der des Pyrimidinatkomplexes. Der große Nb-Cl-Abstand legt nahe, daß die Koordination der axialen (thf)₃LiCl-Einheit recht schwach ist.

[*] Prof. S. Gambarotta, M. Tayebani, K. Feghali, Dr. G. P. A. Yap

Department of Chemistry

University of Ottawa

ON, K1N 6N5 (Kanada)

Fax: (+1) 613-562-5170

E-mail: sgambaro@oreo.chem.uottawa.ca

Prof. L. K. Thompson

Department of Chemistry, Memorial University

St. John's, NF, A1B 3X7 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Council of Canada (NSERC) und von der NATO (Reisekosten) gefördert. Wir danken Herrn Prof. A. St. Amant (Ottawa) für seine Unterstützung bei den DFT-Rechnungen.

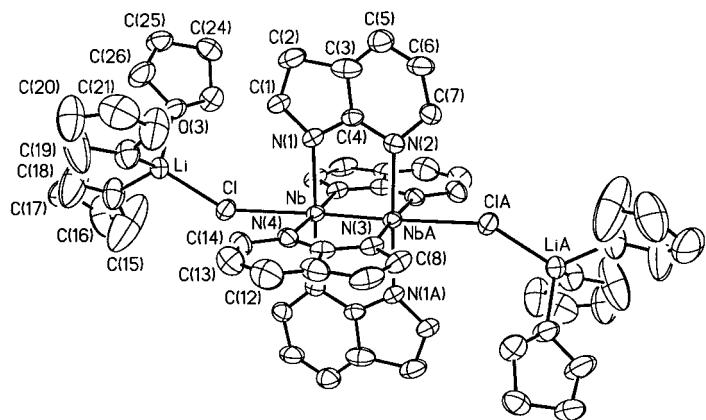


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **1** (thermische Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Nb-NbA 2.2683(13), Nb-Cl 2.733(2), Nb-N(1) 2.247(6), Nb-N(4) 2.266(6), Li-Cl 2.279(15); N(1)-Nb-N(4) 90.9(2), N(1)-Nb-N(3a) 88.3(2), N(1)-Nb-N(2a) 177.6(2), N(4)-Nb-N(3a) 177.4(2), N(1)-Nb-Cl 91.04(17), N(4)-Nb-Cl 88.37(18), Nb-Cl-Li 142.2(4), Nb(a)-Nb-Cl 177.56(6).

Während der Arbeiten zu dieser Studie wurde über einen Nb^{II}-Komplex des gleichen Liganden berichtet.^[10h] Die beiden Verbindungen weisen trotz der großen Ähnlichkeit der Nb₂-Einheiten bemerkenswerte Strukturunterschiede auf. Der Komplex **1** besteht aus diskreten Dimereinheiten, während der andere ein lineares Polymer ist. Aufgrund der Schärfe der NMR-Signale in Aceton wurde geschlossen, daß der Polymerkomplex diamagnetisch ist, in Übereinstimmung mit der vermuteten Existenz einer „intrinsisch stabilen“ Nb-Nb-Dreifachbindung.^[10h] Aber zu unserer Überraschung ist **1** im festen Zustand und in geringem Ausmaß auch in Lösung paramagnetisch, obwohl der Nb-Nb-Abstand sogar etwas kleiner als der des linearen polymeren Komplexes ist. Die Messung des magnetischen Moments (SQUID-Magnetometer) einer Probe in einem verschlossenen Quarzröhrchen als Funktion der Temperatur ergab, daß bei 4.5 K ein Restparamagnetismus vorhanden ist (0.6 μ_B mol⁻¹; Abbildung 2). Das

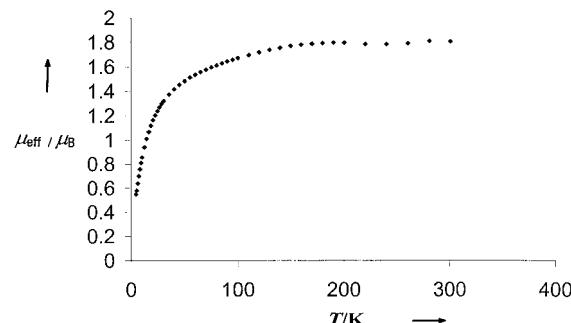


Abbildung 2. Magnetisches Moment von **1** als Funktion der Temperatur.

magnetische Moment steigt mit zunehmender Temperatur scharf an, erreicht ein Maximum von 1.8 μ_B bei 200 K und bleibt dann bis 300 K etwa konstant. Dieses Verhalten ist sehr ungewöhnlich und könnte auf das Vorliegen eines antiferromagnetisch gekoppelten zweikernigen Systems hinweisen. Das Verhalten stimmt aber nicht mit dem überein, das für ein antiferromagnetisches d³-d³-, d²-d²- oder d¹-d¹-System erwartet wird. Eine Untersuchung der Magnetisierung bei

3.0 K als Funktion der Feldstärke (0–5.0 T) ergab eine lineare Antwort, was für das Fehlen jeglicher ferromagnetischer Kopplung spricht. Obwohl die vollständige Interpretation des magnetischen Verhaltens zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht möglich ist, können wir mit Sicherheit schließen, daß **1** paramagnetisch ist und bei tiefer Temperatur zu einem $S=0$ -Zustand tendiert. Das NMR-Spektrum in THF zeigte recht breite Linien. Nur in Aceton wurde ein gut aufgelöstes Spektrum erhalten, dabei änderte sich allerdings die Farbe des Komplexes zu Dunkelorangebraun.

Der Paramagnetismus von **1** ist möglicherweise nicht mit dem Vorliegen einer nennenswerten Nb≡Nb-Bindung in Einklang und steht in einem scharfen Widerspruch zu dem geringen Nb-Nb-Abstand. Eine Geometrie-Optimierungsrechnung unter Verwendung der Atomkoordinaten von **1** und dem Pyrimidinatkomplex^[9] und eines Kraftfelds ohne elektrostatische Wechselwirkungen sagte allerdings Nb-Nb-Abstände von 2.7 bzw. 2.5 Å voraus. Der für den 7-Azaindolylkomplex berechnete Wert stimmt gut mit dem überein, der für die „überlange“ Vierfachbindung des Dichromkomplexes und anderer Derivate des gleichen Liganden^[10a] beobachtet wurde, wobei die verschiedenen Größen der Metallatome berücksichtigt wurden. Das Vorliegen von Nb-Nb-Abständen im Bereich von 2.2 Å in beiden Komplexen deutet somit eindeutig auf eine erhebliche Anziehung zwischen den beiden Metallzentren hin. Der komplexen Natur des Paramagnetismus in **1** zufolge tragen allerdings neben der Nb-Nb-Bindung vermutlich noch andere Faktoren zur Natur der Metall-Metall-Wechselwirkung bei.

Die Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen an den Singulett- und Triplettzuständen ergaben konsistente Ergebnisse. Die Gesamtenergie des Singulettzustands ist nur 1.8 kcal mol⁻¹ niedriger als die des Triplettzustandes. Zusammen mit der schmalen HOMO-LUMO-Lücke im Singulettzustand (0.19 eV) erklärt dieser geringe Unterschied den Paramagnetismus durch einen niedrig liegenden und thermisch zugänglichen Triplettzustand. Sowohl HOMO als auch LUMO sind vorwiegend lithiumzentrierte Molekülorbitale (Abbildung 3). Das LUMO (−2.69 eV) wird fast ausschließlich durch eine phasenverschobene Kombination eines Lithium-2s- (87 %) mit einem Chlor-3p_z-Atomorbital (10 %) gebildet. Eine ähnliche Situation liegt beim HOMO (−2.88 eV) vor, das einen großen Beitrag des anderen

Lithium-2s-Orbitals (68 %) und eines zweiten Chlor-3s/3p_z-Hybridorbitals (21 %) aufweist. Die beiden Niob-d_{z²}-Atomorbitale sind ebenfalls an diesem Orbital mit einer allerdings phasengleichen Kombination beteiligt, die einen nahezu vernachlässigbaren Nb-Nb- σ -Bindungscharakter (10 %) liefert. Die nächsten Grenzorbitale, HOMO − 1 (−3.04 eV) und HOMO − 2 (−3.11 eV), sind nahezu entartete Nb-Nb-zentrierte π -Orbitale und werden durch Überlappung der d_{xz}-bzw. d_{yz}-Orbitale gebildet. Die nach Mulliken berechnete Nb-Nb-Bindungsordnung beträgt 2.17. Die Tatsache, daß die HOMO- und LUMO-Orbitale vorwiegend Li-zentriert sind, legt nahe, daß das Vorliegen von LiCl-Einheiten auf der die Metallzentren verbindenden Achse für die Destabilisierung und das regelrechte Verschwinden der Nb-Nb- σ -Bindung und somit letztlich für den beobachteten Paramagnetismus verantwortlich ist. In der Tat befindet sich beim diamagnetischen Pyrimidinatkomplex keine LiCl-Einheit auf dieser Achse.^[9] Es stellt sich die Frage, ob die geringe Variation des Abstands zwischen den beiden Metallzentren der beiden Komplexe für einen solch bemerkenswerten Unterschied in den magnetischen Eigenschaften ausreicht. Rechnungen an der gleichen Modellverbindung **1** ohne LiCl mit Nb-Nb-Abständen von 2.268 und 2.203 Å ergaben erhöhte Nb-Nb-Bindungsordnungen von 2.97 bzw. 3.02 und zeigten die Anwesenheit eines Molekülorbitals mit Nb-Nb- σ -Bindungsscharakter. Das bestärkt die Annahme, daß das Vorliegen von LiCl-Einheiten auf der die Metallzentren verbindenden Achse tatsächlich der Faktor ist, der für die Verringerung der formalen Nb-Nb-Bindungsordnung verantwortlich ist, und weist darauf hin, daß die vermutlich schwache Koordination von LiCl gegenüber der Bildung einer vermutlich starken Nb-Nb- σ -Bindung bevorzugt wird. Diese Befunde erinnern uns an die Eigenarten und komplizierten Situationen bei Metall-Metall-Bindungen und solten dazu anregen, die angenommene Stabilität von Nb≡Nb-Bindungen neu zu überdenken.

Experimentelles

Eine Lösung von 7-Azaindol (1.3 g, 11.1 mmol) in Diethylether (70 mL) wurde bei 0°C mit einer Lösung von Methylolithium (8 mL, 1.4 M) versetzt. Die Mischung wurde 20 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und durch THF ersetzt (70 mL). [Nb₂Cl₃Li(tmeda)₃] (2.0 g, 2.8 mmol)^[7a] wurde zugegeben und die Mischung 12 h gerührt. Nach Filtration wurde die resultierende Lösung bei −30°C stehen gelassen, worauf sich blaue Kristalle von **1** abschieden (1.4 g, 1.1 mmol, 39%). Elementaranalyse (%): ber. (gef.) für C₆₀H₈₄O₈N₈Nb₂Li₂Cl₂: C 54.76 (54.33), H 6.43 (6.28), N 8.52 (8.45); IR (Nujol, NaCl) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 1591(s), 1556(s), 1417(m), 1334(s), 1199(s), 1147(s), 1113(s), 933(s), 912(s), 889(s), 798(s), 783(s), 757(s); ¹H-NMR ([D₆]THF, 500 MHz, 23 °C): δ = 8.40 (br. s, 1H), 7.93 (br. m, 2H), 6.75 (br. t, 1H), 6.11 (br. s, 1H); ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 500 MHz, 23 °C): δ = 8.20 (d), 7.93 (dd), 7.44 (d), 7.00 (dd), 6.45 (d).

Kristallstrukturdaten für **1** (C₆₀H₈₄O₈N₈Nb₂Li₂Cl₂): M_r = 1315.95, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, a = 14.280(1), b = 12.9435(9), c = 18.307(1) Å, β = 108.264(1)°, V = 3213.4(4) Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.360 g cm⁻³, Absorptionskoeffizient 0.497 mm⁻¹, $F(000)$ = 1372, 25347 gesammelte Reflexe, 4187 unabhängige Reflexe, GOF = 1.028, R = 0.0572, wR_2 = 0.1730. Das Molekül wurde auf einem Inversionszentrum lokalisiert. Einer der beiden 7-Azaindolylliganden wies eine End-über-End-Fehlordnung auf. Diese wurde modelliert, indem das C(5)-Atom mit einer 60/40-Besetzungswahrscheinlichkeitsverteilung über die beiden ungeordneten Positionen verfeinert wurde. Die anderen fehlgeordneten Ringatome konnten vermutlich wegen der großen Nähe zu den vorwiegend besetzten Atompositionen

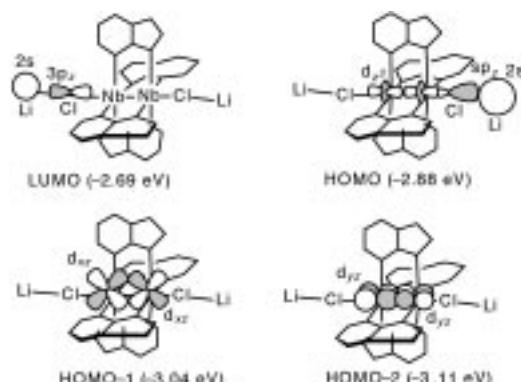


Abbildung 3. Molekülorbitale von **1** (DFT-Rechnungen).

nicht lokalisiert werden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden als idealisierte Beiträge behandelt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-118120“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 7. April,

veränderte Fassung am 25. August 1999 [Z13251]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3659–3661

Stichwörter: Magnetische Eigenschaften • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Niob

- [1] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York, **1982**.
- [2] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2. Aufl., Oxford University Press, Großbritannien, **1992**.
- [3] a) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2881; b) F. A. Cotton, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1998**, *17*, 179.
- [4] a) S. Hao, P. Berno, R. K. Minhas, S. Gambarotta, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 37; b) P. Berno, S. Hao, R. Minhas, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7417.
- [5] Siehe beispielsweise: a) M. B. Hall, *Polyhedron* **1987**, *6*, 679, zit. Lit.; b) J. J. H. Edema, S. Gambarotta, *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *4*, 195, zit. Lit.
- [6] a) F. A. Cotton, M. P. Diebold, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5506; b) F. A. Cotton, M. P. Diebold, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3538; c) J. Kohler, A. Simon, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 996; d) F. A. Cotton, M. Shang, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *227*, 191.
- [7] a) M. Tayebani, A. Kasani, K. Feghali, S. Gambarotta, G. Yap, *Chem. Commun.* **1997**, 2001; b) M. Tayebani, K. Feghali, S. Gambarotta, C. Bensimon, G. Yap, *Organometallics* **1997**, *16*, 5084; c) M. Tayebani, K. Feghali, S. Gambarotta, G. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 4282; d) M. Tayebani, S. Gambarotta, G. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 3639.
- [8] M. Tayebani, K. Feghali, S. Gambarotta, G. Yap, *Angew. Chem.* **1998**, *37*, 3222; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *110*, 3002.
- [9] F. A. Cotton, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7889.
- [10] a) J. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, F. van Bolhuis, A. Spek, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2147; b) L. A. Oro, M. A. Ciriano, B. E. Villaroya, A. Tiripicchio, J. J. Lahoz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 521; c) S. M. Peng, Y. N. Lin, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 1725; d) F. A. Cotton, L. R. Falvello, W. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *261*, 77; e) S. M. Peng, C. H. Lai, *J. Chin. Chem. Soc.* **1988**, *35*, 325; f) F. S. Kong, W. T. Wong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1237; g) C. F. Lee, K. F. Chin, S. M. Peng, C. M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 467; h) F. A. Cotton, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6047.

Ein Kupfer(I)-Bis(phenanthrolin)-Komplex, der in einer Fullerene-funktionalisierten dendritischen Hülle verborgen ist**

Nicola Armaroli,* Corinne Boudon, Delphine Felder, Jean-Paul Gisselbrecht, Maurice Gross,* Giancarlo Marconi, Jean-François Nicoud, Jean-François Nierengarten* und Veronica Vicinelli

Professor Guy Solladié zum 60. Geburtstag gewidmet

Wegen ihrer faszinierenden Eigenschaften und Strukturen wurde Dendrimeren in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit zuteil.^[1] Was monodisperse Dendrimere betrifft,^[1, 2] so wird immer mehr Wert auf das Design und die Untersuchung funktionalisierter Dendrimere gelegt.^[3–5] Enthält die Dendrimeroberfläche zum Beispiel einen bestimmten Chromophor mehrfach, so kann sie als lichtsammelnde Antenne genutzt werden.^[4] Eine große Zahl peripherer Chromophore könnte die direkte Photoanregung des zentralen Kerns verhindern. Es wurden Dendrimere mit verschiedenen elektro- und photoaktiven Gruppen synthetisiert, um den Einfluß der Mikroumgebung innerhalb des Makromoleküls auf den funktionellen Kern zu untersuchen.^[5] In dieser Arbeit geht es jedoch darum, ob große dendritische Zweige den zentralen funktionellen Kern isolieren und so jeden Kontakt mit der Außenwelt verhindern können.

Wir berichten hier über das elektrochemische und photophysikalische Verhalten von Dendrimeren mit einem $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ -Kern (phen = 1,10-Phenanthrolin) und peripheren Fullerene- π -Chromophoren^[6] und zeigen, wie die Fullerene-funktionalisierten dendritischen Zweige der Umgebung den zentralen Cu^1 -Komplex isolieren können. Die Dendrimere und die Stammverbindungen sind in Abbildung 1 gezeigt.

Die elektrochemischen Untersuchungen an GnCO_2tBu und CuGn wurden mit stationärer Voltammetrie (SSV) mit einer rotierenden Scheibenelektrode und mit Cyclovoltammetrie (CV) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M Bu}_4\text{NPF}_6$ mit einer Glaskohlenstoffelektrode^[7a] ausgeführt. Sowohl SSV wie auch CV ergaben identische Redoxpotentiale (Tabelle 1). $\text{G1CO}_2t\text{Bu}$ zeigte das

[*] Dr. N. Armaroli, Dr. G. Marconi, Dr. V. Vicinelli
Istituto di Fotochimica e Radiazioni d'Alta Energia del CNR
via Gobetti 101, I-40129 Bologna (Italien)
Fax: (+39) 051-6399844
E-mail: armaroli@frae.bo.cnr.it

Prof. M. Gross, Dr. C. Boudon, Dr. J.-P. Gisselbrecht
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide
Université Louis Pasteur, CNRS
UMR no. 7512, 4 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33) 3-8861-1553
E-mail: gross@chimie.u-strasbg.fr

Dr. J.-F. Nierengarten, D. Felder, Prof. J.-F. Nicoud
Groupe des Matériaux Organiques
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
Université Louis Pasteur, CNRS
23, rue du Loess, F-67037 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33) 3-8810-7246
E-mail: niereng@michelangelo.u-strasbg.fr

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS und vom CNR unterstützt. Wir danken Dr. Francesco Barigelli und Dr. Lucia Flamigni für hilfreiche Diskussionen und Ratschläge sowie M. Minghetti für technische Unterstützung.