

A Einleitung und Zielsetzung

A1. Elektronenreiche 1,4-Diaza-1,3-butadien-Komplexe des Molybdäns und Wolframs

Übergangsmetallkomplexe mit 1,4-Diaza-1,3-butadienen (im folgendem mit DAB abgekürzt) als Liganden in ihrer Koordinationssphäre sind intensiv untersucht worden. Über die ersten Verbindungen dieser Art berichtete 1953 P. Krumholz.^[1] Aufgrund der vielseitigen Bindungseigenschaften der leicht zugänglichen und zudem in einer hohen Variationsbreite darstellbaren Liganden konnte eine Vielzahl von Komplexverbindungen isoliert und charakterisiert werden. Bis 1982 ist der bisherige Wissensstand in einem umfangreichen Übersichtsartikel von G. van Koten und K. Vrieze^[2] zusammengefasst. Ein kürzer gefasster Übersichtsartikel stammt von 1988.^[3] Die Photochemie und Solvatochromie carbonylhaltiger 1,4-Diaza-1,3-butadien-Charge-transfer-Komplexe stand lange Zeit im Mittelpunkt der Forschung auf diesem Gebiet.^[4,5,6,7] Durch die Entdeckung von M. Brookhart *et al.*, dass kationische Nickel(II)-, und Palladium(II)-DAB-Komplexe die Polymerisation von Olefinen katalysieren, erlebten 1,4-Diaza-1,3-butadiene als Liganden in der metallorganischen Chemie in jüngerer Zeit eine Renaissance.^[8,9,10,11,12,13] Über die katalytische Wirkung der Komplexe des Typs CpMoCl₂(DAB) bezüglich der kontrollierten, radikalischen Polymerisation von Styrol wurde berichtet.^[14]

Mehrere Bindungsmodi der 1,4-Diaza-1,3-butadiene sind kristallographisch belegt. In Abbildung 1 sind fünf Beispiele wiedergegeben, die den Liganden als einen nur über ein Stickstoffatom an das Metallzentrum gebundenen, als verbrückenden oder als chelatisierenden Liganden zeigen. Über die freien Elektronenpaare am Stickstoff

¹ P. Krumholz, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 2163-2166.

² G. van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* **21** (1982) 151-239.

³ G. van Koten, *Organomet. Org. Synth. [Proc. Symp. "Org. Synth. Organomet."]*^{1st} (1988) 277-295.

⁴ D. Guillaumont, C. Daniel, *Coord. Chem. Rev.* **177** (1998) 181-199.

⁵ J. van Slageren, F. Hartl, D. J. Stufkens, D. M. Martino, H. van Willigen, *Coord. Chem. Rev.* **208** (2000), 309-320.

⁶ M. Turki, C. Daniel, *Coord. Chem. Rev.* **216-217** (2001) 31-43.

⁷ V. Vlcek Jr., *Coord. Chem. Rev.* **230** (2002) 225-242.

⁸ L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 6414-6415.

⁹ C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 11664-11665.

¹⁰ A. S. Abu-Surrah, B. Rieger, *Angew. Chem.* **108** (1996) 2627-2629.

¹¹ W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **109** (1997), 1075-1095.

¹² L. Deng, T. K. Woo, L. Cavallo, P. M. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 6177-6186.

¹³ D. J. Tempel, L. K. Johnson, R. L. Huff, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 6686-6700.

¹⁴ F. Stoffelbach, R. Poli, P. Richard, *J. Organomet. Chem.* **663** (2002) 269-276.

können 1,4-Diaza-1,3-butadiene als 2- und 4-Elektronen-Donatoren fungieren. Unter Beteiligung der Doppelbindungen des Hetero- π -Systems können aber auch 6 und 8 Elektronen zur Bindung zum Metallzentrum beitragen. Der weitaus häufigste Bindungsmodus entspricht der Bindung als chelatisierender 4-Elektronendonator über die beiden freien Elektronenpaare am Stickstoff.

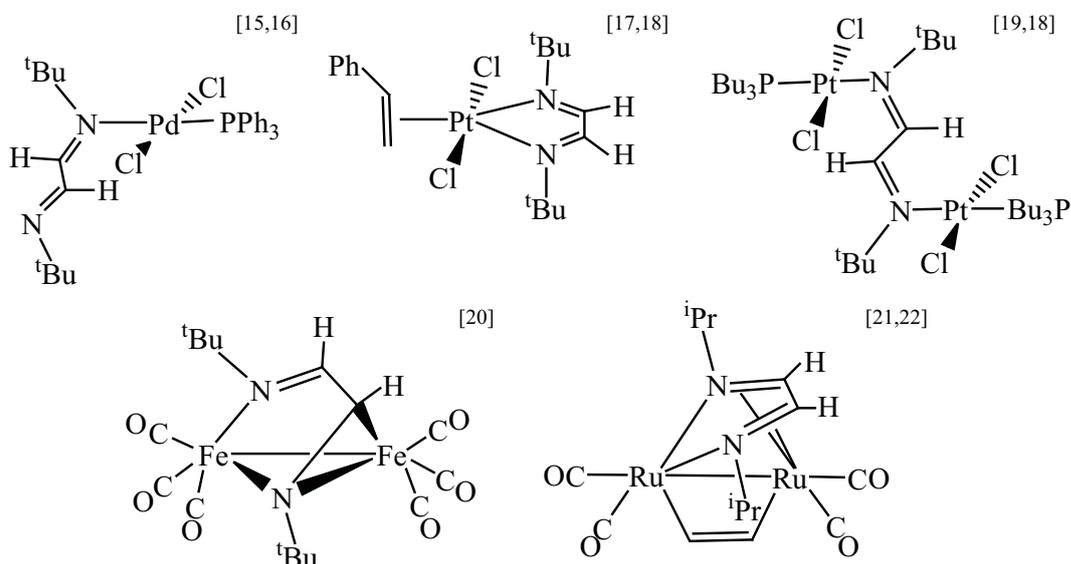
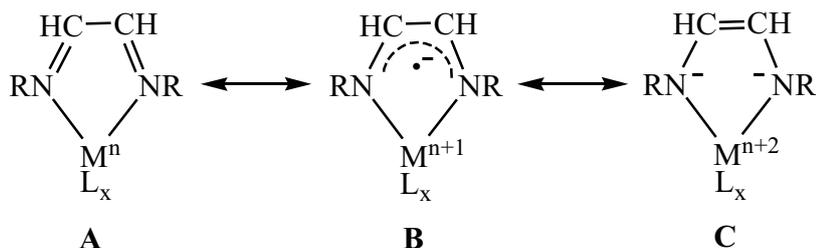


Abbildung 1: Verschiedene Bindungsmodi der 1,4-Diaza-1,3-butadiene an Übergangsmetalle.

Die ausgeprägte π -Akzeptorfähigkeit der 1,4-Diaza-1,3-butadiene erlaubt oft die Formulierung von Grenzstrukturen (Schema 1), weshalb eine zweifelsfreie Zuordnung von Oxidationsstufen der Metalle in den entsprechenden Komplexen nicht immer möglich ist. 1,4-Diaza-1,3-butadiene gehören damit zu den „non-innocent ligands“.



Schema 1: Beschreibung der 1,4-Diaza-1,3-butadiene als „non-innocent-ligands“.

¹⁵ J. Keijsper, H. van der Poel, L. H. Polm, G. van Koten, K. Vrieze, P. F. A. B. Seignette, R. Varenhorst, C. Stam, *Polyhedron* **2** (1983) 1111-1116.

¹⁶ H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1145-1151.

¹⁷ H. van der Poel, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2941-2950.

¹⁸ H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, M. Kokkes, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* **175** (1979) C21-C24.

¹⁹ H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, M. Kokkes, C. H. Stam, *Inorg. Chim. Acta* **39** (1980) 197-205.

²⁰ H. W. Frühauf, A. Landers, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **90** (1978) 56-57.

²¹ L. H. Staal, L. H. Polm, K. Vrieze, F. Ploeger, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* **199** (1980) C13-C16.

²² L. H. Staal, G. van Koten, K. Vrieze, F. Ploeger, C. H. Stam, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1830-1835.

Insbesondere bei DAB-Komplexen der frühen Übergangsmetalle erwies sich die Beschreibung des DAB-Liganden als Endiamido-Ligand entsprechend der Grenzstruktur **C** am geeignetsten.^[23,24,25,26] In Abbildung 2 sind schematisch die Molekülstrukturen der Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{}^t\text{Bu-DAB})$ ^[27], $\text{Ga}(\text{Ar-DAB})\text{I}_2$ ^[28] und $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^4\text{-}^i\text{Pr-DAB})\text{Me}$ ^[25] wiedergegeben, die durch Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt wurden. Sie verdeutlichen den Einfluss des Bindungsmodus auf die Molekülstruktur.

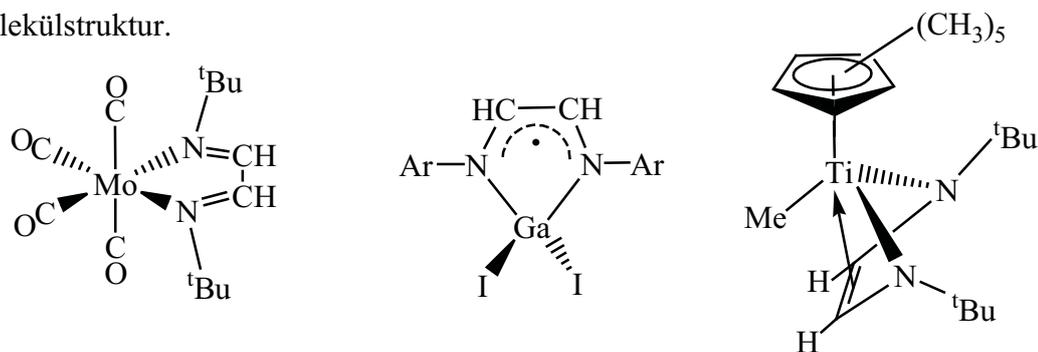
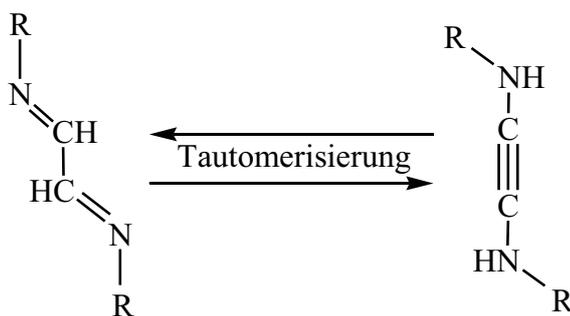


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Molekülstrukturen von $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{}^i\text{Pr-DAB})$, $\text{Ga}(\text{Ar-DAB})\text{I}_2$ und $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^4\text{-}^i\text{Pr-DAB})\text{Me}$.

Bilden das Zentralmetall mit dem Hetero-Dien-System in den Verbindung $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{}^t\text{Bu-DAB})$ und $\text{Ga}(\text{Ar-DAB})\text{I}_2$ eine Ebene, ist in Verbindung $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^4\text{-}^i\text{Pr-DAB})\text{Me}$ der Metalla-Fünfring an einer gedachten Verbindungslinie zwischen den beiden Stickstoffatomen gefaltet.

Die Intention zur Beschäftigung mit der Koordinationschemie von 1,4-Diaza-1,3-butadienen im Rahmen dieser Arbeit besteht in der Tatsache, dass DABs als Tautomere der Bis(alkylamino)acetylene angesehen werden können.



Schema 2: Mögliche Tautomerisierung eines Bis(alkylamino)acetylen in ein 1,4-Diaza-1,3-butadien.

²³ S. Berger, F. Baumann, T. Scheiring, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** (2001) 620-630.

²⁴ J. Scholz, G. A. Hadi, K.-H. Thiele, H. Görls, R. Weimann, H. Schumann, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **626** (2001) 243-259.

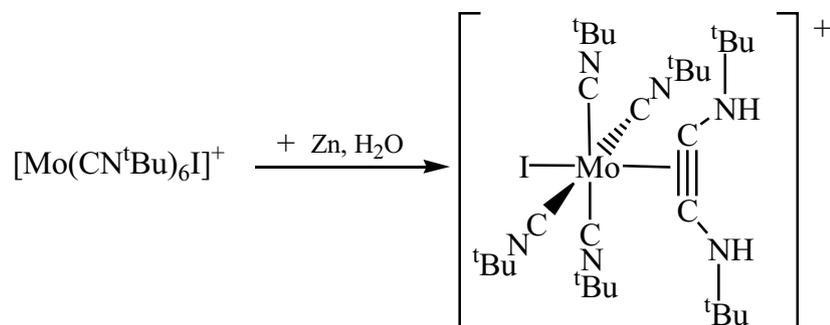
²⁵ F. Amor, P. Gómez-Sal, P. Royo, J. Okuda, *Organometallics* **19** (2000) 5168-5173.

²⁶ C. M. Ong, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 5189-5191.

²⁷ in dieser Arbeit.

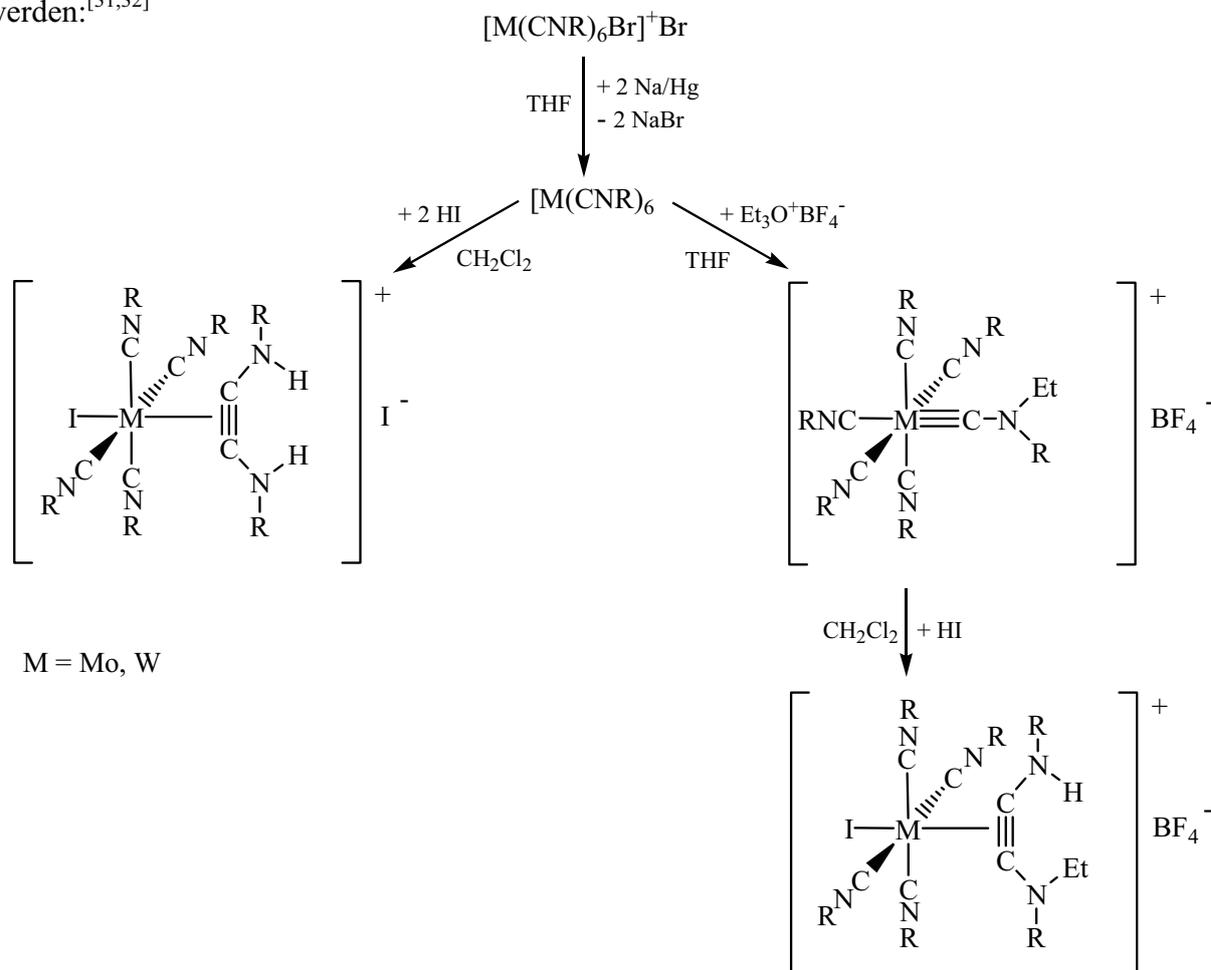
²⁸ T. Pott, P. Jutzi, W. Kaim, W. W. Schoeller, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, M. Wanner, *Organometallics* **21** (2002) 3169-3172.

Diese sind in freier Form nicht beständig. Lippard *et. al.* konnten jedoch durch die reduktive Kupplung zweier Isonitril-Liganden an einem Molybdän(II)-Zentrum ein komplexstabilisiertes Bis(*tert*-butylamino)acetylen isolieren (Schema 3).^[29,30]



Schema 3: Reduktive Kupplung zweier Isonitril-Liganden an einem Molybdän(II)-Zentrum.

Der Mechanismus dieser Reaktion konnte im Arbeitskreis von Prof. Filippou aufgeklärt werden.^[31,32]



Schema 4: Mechanismus der reduktiven CC-Kupplung von zwei Isocyanid-Liganden an Mo(II)- und W(II)-Zentren.

²⁹ C. T. Lam, P. W. R. Corfield, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 617-618.

³⁰ C. M. Giandomenico, C. T. Lam, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1263-1271.

³¹ A. C. Filippou, W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.* **393** (1990) C10-C16.

³² A. C. Filippou, W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B* **46** (1991) 216-230.