

- [9] P. Hofmann, M. Padmanabhan, *Organometallics* **1983**, 2, 1273; T. Ziegler, V. Tschinke, L. Fan, A. D. Beche, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9177. [CpCoCO] wurde auch als reaktives Intermediat postuliert, siehe: W.-S. Lee, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 127, 87.
- [10] a) M. B. Hall, *Polyhedron* **1987**, 6, 679; b) Kürzlich ist in dieser Zeitschrift eine Arbeit erschienen, die sich kritisch mit der Frage nach der Existenz einer unverbrückten Co-Co-Doppelbindung in $[\text{Cp}_2^*\text{Co}_2]$ auseinandersetzt: H. B. Abrahamson, G. P. Niccolai, D. M. Heinekey, C. P. Casey, B. E. Bursten, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 471.
- [11] a) J. Liebig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1834**, 11, 182; b) E. Weiss, W. Büchner, *Helv. Chim. Acta* **1963**, 46, 1121; W. Büchner, *ibid.* **1963**, 46, 2111.
- [12] R. N. Vrtis, C. P. Rao, S. Warner, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2669; R. N. Vrtis, S. Liu, C. P. Rao, S. G. Bott, S. J. Lippard, *Organometallics* **1991**, 10, 275.
- [13] a) Allgemeine Übersicht: M. H. Chisholm, D. L. Clark, M. J. Hampden-Smith, D. Hoffman, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 432; b) Ethene: R. H. Cayton, S. T. Chacon, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1026; c) Allene: R. H. Cayton, S. T. Chacon, M. H. Chisholm, M. J. Hampden-Smith, J. C. Huffman, K. Foltz, P. Ellis, B. A. Higgins, *ibid.* **1989**, 101, 1547 bzw. **1989**, 28, 1523; S. T. Chacon, M. H. Chisholm, K. Foltz, J. C. Huffman, M. J. Hampden-Smith, *Organometallics* **1991**, 10, 3722; d) Butadiene: M. H. Chisholm, J. C. Huffman, E. A. Lucas, E. B. Lubkovsky, *ibid.* **1991**, 10, 3424; e) α - β -ungesättigte Ketone: M. H. Chisholm, E. A. Lucas, A. C. Sousa, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 847.

Mößbauer-spektroskopisch beobachtete Ligandendynamik in $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ -Ionen; Hinweise auf „tunnelnde“ Hydridoliganden**

Von Gary J. Long*, Fernande Grandjean und Kenton H. Whitmire

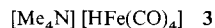
Lösungs-^[1-3] und Festkörper-MAS-¹³C-NMR-Spektroskopie^[4-8] (MAS = Magic Angle Spinning) sowie Mößbauer-Spektroskopie^[9-11] sind nützliche Methoden für das Auffinden dynamischer Prozesse in metallorganischen Verbindungen und Clustern. Wir berichten jetzt erstmals über Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen der Bewegung des Eisensatoms in einer Reihe von Salzen mit dem Anion $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$. Hanson und Whitmire^[8] haben mit dynamischer MAS-¹³C-NMR-Spektroskopie an **1** und **2** einen Austausch der axialen und äquatorialen Carbonylliganden in $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ nachweisen können. Dieser Austausch



kann über eine Berry-Pseudorotation^[12] oder, was vielleicht wahrscheinlicher ist, durch einen „tunnelnden“ Hydridoliganden innerhalb des Anions zustande kommen („tunneln“ ist hier im Sinne eines Platzwechsels zu verstehen und nicht als quantenchemischer Tunneleffekt). Die Autoren geben für den Axial/äquatorial-Austausch in **2** eine Aktivierungsenergie von $29 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ an. Die Mößbauer-spektroskopisch beobachtete Verschiebung des Eisensatoms

spricht stark für die Anwesenheit von tunnelnden Hydridoliganden im Anion.

Die 78 K-Mößbauer-Spektren^[13] von **1**, **2** und dem $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ -Salz **3** sind sehr ähnlich und enthalten ein einziges Quadrupoldublett. Im Gegensatz dazu sind die Spektren bei



295 K^[14] sehr verschieden: **1** zeigt ein Quadrupoldublett, **2** stark verbreiterte Absorptionsbanden und **3** zeigt bei dieser Temperatur gar keine Absorption. Der Logarithmus der Fläche unter der Absorptionslinie aufgetragen gegen die Temperatur (Abb. 1) zeigt eine Abweichung von der erwarteten linearen Abhängigkeit nach dem Debye-Modell^[10] oberhalb von ca. 240 K (**1**), 220 K (**2**) und 180 K (**3**). Die bei

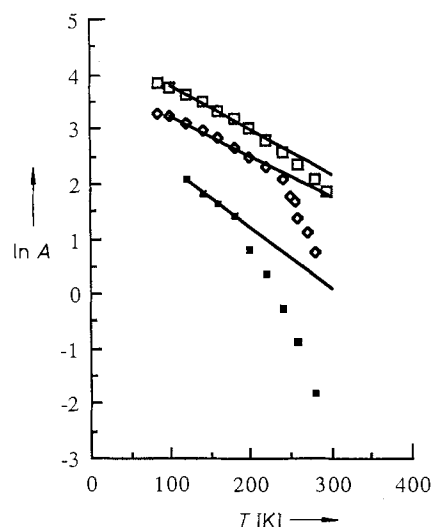


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Logarithmus der Fläche A unter den Absorptionslinien für **1** (□), **2** (○) und **3** (■). Die logarithmische Skala wurde nicht normiert, die relativen Werte für die verschiedenen Verbindungen sind daher willkürlich.

höheren Temperaturen beobachteten sehr kleinen Flächen unter den Absorptionslinien – die rückstoßfreien Anteile – resultieren aus einer Bewegung des Eisensatoms. Bei **2** fällt die Temperatur, bei der diese Bewegung einsetzt, mit der Koaleszenztemperatur für die Signale der äquatorialen und axialen Carbonylliganden im MAS-¹³C-NMR-Spektrum zusammen^[8]. Leider sind die Strukturen von **2**^[8] und **3** im Festkörper nicht bekannt, aber die Strukturbestimmung von **1**^[15] bei Raumtemperatur zeigt für das $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ -Ion eine Geometrie, die zwischen einem Hydrid-überdachten Tetraeder und einer trigonalen Bipyramide mit einem axialen Hydridoliganden angesiedelt ist.

Die Bewegung des Eisensatoms, die sich Mößbauer-spektroskopisch in der Temperaturabhängigkeit des Logarithmus der Fläche unter den Absorptionslinien widerspiegelt, könnte nach dem gleichen Prinzip behandelt werden, mit dem man die Hydrid-Diffusion in Niob^[16] erklärt hat. Die Temperaturabhängigkeit der Menge der rückstoßfreien Anteile, die proportional zur Fläche unter den Absorptionslinien ist, kann durch Gleichung (1) ausgedrückt werden,

$$f_{\text{eff}}(T) = f_{\text{vib}}(T)f_{\text{st}}(T) \quad (1)$$

wobei $f_{\text{vib}}(T)$ der normale, aus der Gitterschwingung resultierende rückstoßfreie Anteil ist, und $f_{\text{st}}(T)$ den Verlust an Flä-

[*] Prof. G. J. Long
Department of Chemistry
University of Missouri-Rolla
Rolla, MO 65401 (USA)

Prof. F. Grandjean
Institut de Physique, B5, Université de Liège
Prof. K. H. Whitmire
Department of Chemistry, Rice University

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society und durch einen NATO Cooperative Scientific Research Grant (Nr. 86/685) gefördert.

che unter den Absorptionslinien, der durch die Verschiebung des Eisenatoms während des dynamischen Prozesses hervorgerufen wird, angibt. Für die Berechnung der für das Eisenatom erwarteten dynamischen Verschiebungen gilt Gleichung (2). Dabei ist k die Wellenlänge der 14.4 keV- γ -

$$f_{\text{str}} = \exp(-k^2 \langle u^2 \rangle_{\text{str}}/3) \quad (2)$$

Strahlung und $\langle u^2 \rangle$ die mittlere quadratische Verschiebung des Eisenatoms. Aus der linearen Abhängigkeit der Fläche unter der Absorptionslinie von der Temperatur entsprechend dem Debye-Modell (Abb. 1), die für 1 zwischen 85 und 240 K, für 2 zwischen 85 und 220 K und für 3 zwischen 85 und 180 K auftritt, ergeben sich die in Tabelle 1 angegebenen Debye-Temperaturen θ_D . In dieser Tabelle sind auch die

Tabelle 1. Aus den Mößbauer-Spektren abgeleitete Gittereigenschaften der $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ -Salze 1–3.

Salz, Kation	1, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$	2, $[\text{Et}_4\text{N}]^+$	3, $[\text{Me}_4\text{N}]^+$
Fe-Verschiebung $[\text{\AA}]$ [a]	0.11	0.26	0.34
$\Delta E_{\text{act}} [\text{kJ mol}^{-1}]$ [b]		29.2	9.7
$d \ln A / dT [\text{K}^{-1}]$ [c]	-8.20×10^{-3}	-7.40×10^{-3}	-1.10×10^{-2}
$\theta_D [\text{K}]$	129	135	111
$d\delta/dT [\text{mm s}^{-1} \text{K}^{-1}]$	-3.98×10^{-4}	-3.79×10^{-4}	-3.84×10^{-4}
$M_{\text{eff}} [\text{g mol}^{-1}]$	108	125	112
$\theta_M [\text{K}]$	81	109	83

[a] Bestimmt bei 280 K. [b] Zu wenige Datenpunkte für die Ermittlung eines zuverlässigen Werts. [c] A = Fläche unter den Absorptionslinien. Vergleiche Abbildung 1.

effektive Rückstoßmasse M_{eff} , die aus der Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung erhältlich ist, sowie die resultierende Mößbauer-Temperatur^[10] angegeben. Die für diese Parameter beobachteten Werte sind charakteristisch für Organo-eisen-Verbindungen^[10]. Bei höheren Temperaturen kann $f_{\text{vib}}(T)$ aus den Geraden in Abbildung 1 berechnet werden. Die Werte für $f_{\text{str}}(T)$ und $\langle u^2 \rangle_{\text{str}}$ sind aus den Gleichungen 1 und 2, der experimentell bestimmten Fläche unter den Absorptionslinien und dem berechneten $f_{\text{vib}}(T)$ erhältlich. Die resultierenden mittleren quadratischen Verschiebungen der Eisenatome bei 280 K sind in Tabelle 1 angegeben. In 2^[15] ist der Fe- $\text{C}_{\text{Carbonyl}}$ -Abstand ca. 1.7 bis 1.8 Å, und damit beträgt die bei 280 K beobachtete Verschiebung des Eisenatoms ca. 15% der Bindungslänge. Wenn man für 1 und 3, was sicher plausibel ist, ähnliche Fe- $\text{C}_{\text{Carbonyl}}$ -Abstände annimmt, liegen die entsprechenden Werte für diese Verbindungen bei 6 bzw. 20%. Die beobachteten Verschiebungen der Eisenatome in 2 und 3 sind viel größer als für eine Berry-Pseudorotation erwartet und stützen die Hypothese von einem sich zwischen den Flächen der tetraedrischen oder pseudotetraedrischen $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Einheit bewegend, tunnelnden Hydrid-Ionen, die von Hanson und Whitmire^[8] aufgrund der Ergebnisse von MAS-¹³C-NMR-Untersuchungen aufgestellt wurde. Ein ähnlicher nicht quantenchemischer „tetraedrischer“ Tunnelmechanismus wurde für die Wanderung von Hydridoliganden in einigen oktaedrischen Dihydrido-eisen-Komplexen mit Phosphorliganden vorgeschlagen^[17], die ohne Bewegung der anderen Liganden erfolgt.

Wenn man annimmt, daß die Verschiebung des Eisenatoms durch das Tunneln des Hydridoliganden induziert wird, ist die Änderung von $\langle u^2 \rangle$ mit der Temperatur^[18] proportional zu $\exp(-\Delta E_{\text{act}}/k_B T)$, wobei ΔE_{act} die Aktivierungsenergie für die Verschiebung des Eisenatoms und damit für das Tunneln ist. Die entsprechenden aus Abbildung 2 erhaltenen Aktivierungsenergien für 2 und 3 sind in Tabelle 1

angegeben. Die Aktivierungsenergie von 29.2 kJ mol^{-1} für 2 ist identisch mit dem ¹³C-NMR-spektroskopisch ermittelten Wert^[8], aber deutlich kleiner als die entsprechenden für die oktaedrischen Dihydrido-eisen-Komplexe gefundenen Energien^[17]. Die beobachtete sehr große Verschiebung des Eisenatoms spricht stark für ein Tunneln der Hydrid-Ionen anstelle einer Berry-Pseudorotation^[12] als dem zugrundeliegenden Mechanismus für den Axial/äquatorial-Austausch der Carbonylliganden. Wir nehmen an, daß sich simultan mit dem Tunneln der Hydridoliganden das Eisenatom in Richtung einer der vier Ecken eines kleineren, vielleicht verzerrten Tetraeders innerhalb seiner von den Carbonylliganden gebildeten pseudotetraedrischen Koordinationssphäre bewegt.

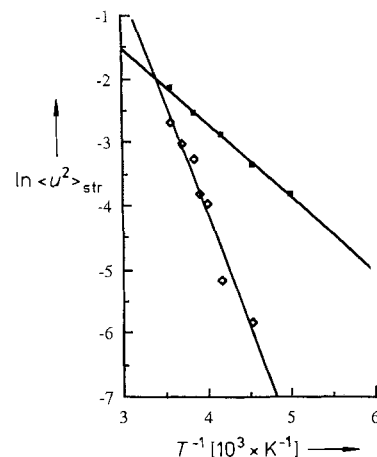


Abb. 2. Logarithmus der mittleren quadratischen Verschiebung des Eisenatoms gegen den Kehrwert der Temperatur für 3 (■) und 2 (◊).

Bei 2 verändert sich die Form der Absorptionsbanden zwischen 85 und 295 K, und aus einem schmalen symmetrischen Quadrupoldublett^[13] wird nach und nach eine breite Absorptionsbande^[14], was auf die zuvor diskutierten dynamischen Prozesse zurückgeführt werden kann. Dieses Verhalten steht in Einklang mit einer symmetrisch werdenden Elektronenanordnung um das Eisenzentrum, welche vermutlich daher rührt, daß das Tunneln des Hydridoliganden den elektrischen Feldgradienten am Eisenzentrum zu Null mittelt. Auf die beobachtete Verbreiterung der Absorptionsbanden im Mößbauer-Spektrum kann daher das Tjon-Blume-Modell^[19] angewendet werden. Der Logarithmus der daraus resultierenden Geschwindigkeit für den dynamischen Prozeß, aufgetragen gegen den Kehrwert der Temperatur, ergibt für 2 eine Aktivierungsenergie von $27 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dieser Wert steht in gutem Einklang mit den zuvor erhaltenen 29 kJ mol^{-1} , insbesondere, wenn man berücksichtigt, daß beide Werte auf voneinander unabhängigen Wegen ermittelt wurden. Momentan untersuchen wir weitere $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ -Salze, um auch den Einfluß der Kationen auf den Tunnelvorgang besser verstehen zu können. Auch Untersuchungen mit inelastischer Neutronenstreuung an deuteriertem $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ sind geplant.

Experimentelles

1, 2 und 3 wurden in Anlehnung an bekannte Verfahren^[8,20] dargestellt. Die Mößbauer-Spektren wurden wie beschrieben^[11] aufgenommen, die Isomerieverschiebung ist bezogen auf eine Folie aus α -Eisen bei Raumtemperatur^[11].

Eingegangen am 14. Januar 1992 [Z 5118]

- [1] P. Meakin, E. L. Muetterties, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5271.
 [2] P. Meakin, J. P. Jesson, F. N. Tebbe, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1797.
 [3] J. P. Jesson, P. Meakin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1344.
 [4] S. Aime in *The Time Domain in Surface and Structural Dynamics* (Hrsg.: G. J. Long, F. Grandjean), Kluwer, Dordrecht, **1988**, S. 65–80.
 [5] H. W. Spiess, R. Grosescu, U. Haeberlen, *Chem. Phys.* **1974**, *6*, 226.
 [6] H. Dorn, B. E. Hanson, E. Motell, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *54*, L71.
 [7] B. E. Hanson, E. C. Lisic, J. T. Petty, G. A. Iannaccone, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4062.
 [8] B. E. Hanson, K. H. Whitmire, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 974.
 [9] F. Grandjean in *The Time Domain in Surface and Structural Dynamics* (Hrsg.: G. J. Long, F. Grandjean), Kluwer, Dordrecht, **1988**, S. 287.
 [10] R. D. Ernst, D. R. Wilson, R. H. Herber, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1646; R. H. Herber in *Chemical Mössbauer Spectroscopy* (Hrsg.: R. H. Herber), Plenum, New York, **1984**, S. 199.
 [11] F. Grandjean, G. J. Long, C. G. Benson, U. Russo, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1524.
 [12] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933.
 [13] Bei 78 K liegen die Isomerieverschiebungen für **1**, **2** und **3** bei -0.169 , -0.165 bzw. -0.165 mm s $^{-1}$, die Quadrupolaufspaltungen betragen 1.33, 1.38 bzw. 1.33 mm s $^{-1}$ und die Linienbreiten 0.24, 0.26 bzw. 0.27 mm s $^{-1}$.
 [14] Bei 295 K liegen die Isomerieverschiebungen für **1** und **2** bei -0.256 bzw. -0.240 mm s $^{-1}$, die Quadrupolaufspaltungen betragen 1.14 bzw. 0.72 mm s $^{-1}$ und die Linienbreiten 0.27 bzw. 1.3 mm s $^{-1}$. Für **3** beträgt die Isomerieverschiebung bei 280 K -0.235 mm s $^{-1}$, die Quadrupolaufspaltung 0.74 mm s $^{-1}$ und die Linienbreite 0.32 mm s $^{-1}$.
 [15] M. B. Smith, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2388.
 [16] R. Wordel, F. E. Wagner, *J. Less-Common Met.* **1987**, *129*, 27.
 [17] P. Meakin, E. L. Muetterties, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 75.
 [18] P. Raj, A. Sathyamoorthy, *J. Less-Common Met.* **1987**, *129*, 251.
 [19] J. A. Tjon, M. Blume, *Phys. Rev.* **1968**, *163*, 456.
 [20] R. B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol. I, Academic Press, New York, **1965**, S. 96.

Reaktionen heterodinuclearer μ -Ethindiyldipalladium- und -platinkomplexe: mehrfache und sukzessive Insertion von Isocyaniden

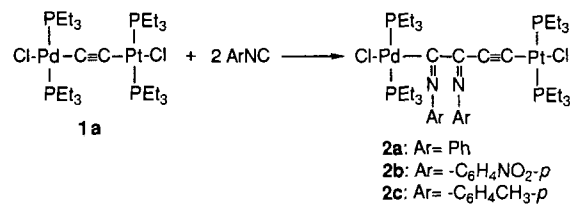
Von Kiyotaka Onitsuka, Takashi Joh und Shigetoshi Takahashi*

Die Insertion von Isocyaniden in Metall-Kohlenstoff-Bindungen von Übergangsmetallkomplexen wurde ausführlich untersucht^[1]. Einige Übergangsmetallkomplexe wie $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ^[2] und Ni^{II} -Verbindungen^[3, 4b] katalysieren die Polymerisation von Isocyaniden; allerdings ist dabei eine lebende Polymerisation recht selten^[4].

Wir berichteten kürzlich über die selektive Insertion von zwei Arylisocyanid-Molekülen in eine der beiden Pd-C-Bindungen von μ -Ethindiyldipalladium-Komplexen^[5] und über die Synthese heterodinuclearer μ -Ethindiyldipalladium-Komplexe von Palladium und Platin^[6]. Wir untersuchten nun die Reaktivität der μ -Ethindiyldipalladium-Komplexe gegenüber Isocyaniden und beobachteten, daß mehrfache und sukzessive Insertion der Isocyanide in die Pd-C-Bindungen stattfindet. Der Komplex **1a** lieferte beim Erhitzen mit zwei Äquivalenten Phenylisocyanid in THF unter Rückfluß den orangefarbenen luftbeständigen Komplex **2a** in 94% Ausbeute. Nach den spektroskopischen Daten^[7] handelt es sich bei **2a** um das Produkt einer zweifachen Insertion des Isocyanides in die Pd-C-Bindung von **1a**. Analog reagieren *p*-Nitrophenylisocyanid und *p*-Tolylisocyanid mit **1a** zu **2b** bzw. **2c**.

Bei der Reaktion von **1a** mit zehn Äquivalenten Phenylisocyanid unter den gleichen Bedingungen bleibt kein Isocyanid

zurück, und man erhält den Oligomerkomplex **3**. Die durchschnittliche Molmasse von **3** (durch Dampfdruck-Osmometrie in Benzol bestimmt) beträgt 1850 und entspricht der eines Produktes aus einem Molekül **1a** und zehn Molekülen Phenylisocyanid. Das Intensitätsverhältnis der Signale der

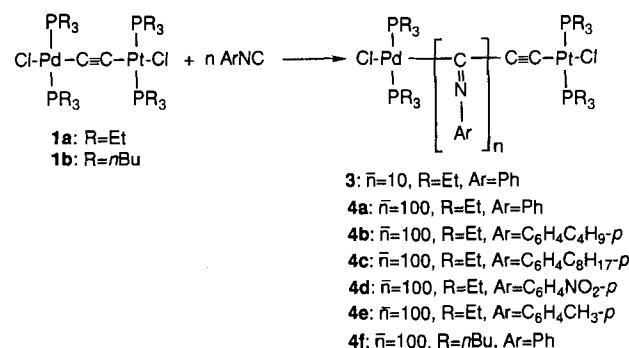


aromatischen Protonen von PhNC zu denen der aliphatischen des Triethylphosphans im ^1H -NMR-Spektrum bestätigt diese Zusammensetzung. Das IR-Spektrum von **3** zeigt Absorptionen bei 2085 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) und bei 1640 cm $^{-1}$ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), wobei die letztere für Isocyanidpolymere charakteristisch ist^[2, 8]. Das ^{31}P -NMR-Spektrum enthält zwei Singulets bei $\delta = 18.8$ und 21.8, das zweite zeigt Satellitensignale ($J = 2350$ Hz) infolge der Kopplung mit dem ^{195}Pt -Kern. Im übrigen ähneln die Spektren von **3** sehr den Spektren von **2a** (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten für **1a**, **2a**, **3** und **7**.

Komplex	IR [cm $^{-1}$]		^{31}P -NMR [δ -Werte]	
	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	P an Pd	P an Pt ($^1J(^{195}\text{Pt}, \text{P})$)
1a	–	–	22.8	19.6 (2518 Hz)
2a	2090	1575	18.7	21.6 (2331 Hz)
3	2085	1640	18.8	21.8 (2350 Hz)
7	2090	1640	17.6	21.0 [a]

[a] Die Kopplungskonstante konnte wegen Signalverbreiterung nicht exakt bestimmt werden.



Bei der Umsetzung von **1a** mit 100 Äquivalenten Phenylisocyanid in THF unter Rückfluß wurde nach 20 h ein gelbes Polymer (**4a**) in 92% Ausbeute erhalten. Das IR-Spektrum von **4a** zeigt eine Absorption bei 1660 cm $^{-1}$ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$); **4a** ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich, so daß keine weitere Charakterisierung vorgenommen werden konnte. In der gleichen Weise wurde **1a** mit 100 Äquivalenten von Arylisocyaniden mit langer Alkylkette wie der *n*-Butyl- und *n*-Octylgruppe umgesetzt, wobei die löslichen Polymere **4b** und **4c** erhalten wurden. Die IR- und NMR-Spektren von **4b** und **4c** bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen, und Gelpermeationschromatographie (GPC)-Analysen mit Polystyrol-Standards ergaben eine sehr enge Molmassenverteilung $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.02$ ($\bar{M}_n = 13\,000$) für **4b** und 1.01 ($\bar{M}_n = 17\,000$) für

[*] Prof. Dr. S. Takahashi, Dipl.-Chem. K. Onitsuka, Dr. T. Joh
 The Institute of Scientific and Industrial Research
 Osaka University
 Ibaraki, Osaka 567 (Japan)