

- [2] D. Chen, A. E. Martell, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 6895, zit. Lit.
 [3] A. T. Brünger, M. Karplus, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 54.
 [4] P. Paoletti, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 492, zit. Lit.
 [5] Verwendung von Fluoreszenzfarbstoffen zum Studium von Cyclophan-Einschlußverbindungen: K. Odashima, K. Koga in *Cyclophanes*, Vol. 2 (Hrsg.: P. N. Kuhn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York, **1983**, S. 629–677; I. Tabushi, K. Yamamura, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *113*, 145; Y. Murakami, *ibid.* **1983**, *115*, 107.
 [6] In Proteinen gilt bereits eine Kooperativität mit $K_{rel} > 10$ als stark: G. H. Czerlinski, *Biophys. Chem.* **1989**, *34*, 169, zit. Lit.

Struktur und Bindungsverhältnisse der Übergangsmetall-Diwasserstoffkomplexe $[M(CO)_5(H_2)]$ ($M = Cr, Mo, W$)**

Stefan Dapprich und Gernot Frenking*

Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit der Synthese der ersten stabilen Diwasserstoffkomplexe $[W(CO)_3(PR_3)_2(\eta^2-H_2)]$ ($R = c-C_6H_{11}(Cy)$, iPr) durch Kubas et al.^[1] im Jahr 1984^[1a] wurde eine beachtliche Zahl theoretischer und experimenteller Untersuchungen über die Strukturen und Eigenschaften von Übergangsmetall-Diwasserstoffkomplexen publiziert^[2]. Obwohl Diwasserstoffkomplexe eine wichtige Rolle als Intermediate in katalytischen Hydrierungen spielen, weiß man relativ wenig über ihre Geometrien und Bindungsstärken. Die exakte experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie der L_nM-H_2 -Einheit ist wegen der selbst bei sehr tiefen Temperaturen extrem niedrigen Barriere für die Rotation des H_2 -Liganden um die $M-H_2$ -Achse sehr schwierig, da die Libration des H_2 zu einer scheinbaren H-H-Bindungsverkürzung führt^[2, 3]. Die Neutronenbeugung ergab bei einigen Komplexen überraschend ähnliche H-H-Abstände von 0.82 Å ^[2–4], während neuere experimentelle Untersuchungen von Diwasserstoffkomplexen H-H-Abstände von $> 1.0 \text{ Å}$ erbrachten^[5].

Noch schwieriger als Geometriebestimmungen sind Messungen der $M-H_2$ -Bindungsenergie. Ishikawa et al.^[6a] schätzten aus der Lebensdauer mehrerer $[W(CO)_5L]$ -Komplexe eine W-L-Bindungsenergie von $> 16 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $L = H_2$ ab. Die Metall-Ligand-Bindungsenthalpie für H_2 in $[W(CO)_3(PCy_3)_2(H_2)]$ wurde durch Lösungskalorimetrie von Gonzalez et al.^[6b] zu $\Delta H = 9.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt. Eine quantenmechanische Studie von Paccioni^[7] ergab für $[Cr(CO)_5(H_2)]$ eine Dissoziationsenergie von $9.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dieser Wert stammt jedoch lediglich aus Hartree-Fock(HF)-Rechnungen mit partiell optimierten Geometrien.

Die Carbonylkomplexe $[M(CO)_5(H_2)]$ sind als Stammverbindungen der Diwasserstoffkomplexe sehr gut zur detaillierten Untersuchung der Bindungsverhältnisse zwischen Metallkomplexfragment und H_2 geeignet. Die Chromverbindung $[Cr(CO)_5(H_2)]$ ist von besonderem Interesse, da sie als Intermediat in der Wassergas-Reaktion postuliert wird^[8]. IR-spektroskopische Charakterisierungen der Komplexe $[M(CO)_5(H_2)]$

($M = Cr, Mo, W$) in einer Xenon-Matrix sind verfügbar^[9], Gleichgewichtsgeometrien und Bindungsenergien kennt man jedoch nicht. Wir konnten kürzlich zeigen, daß die mit der MP2-Methode berechneten Geometrien und die auf CCSD(T)-Niveau in Kombination mit Pseudopotentialmethoden berechneten Dissoziationsenergien für die Verbindungen $[M(CO)_5L]$ ($M = Mo, W$; $L = CO, CS$) ausgezeichnet mit den experimentellen Daten übereinstimmen, während der Cr-L-Abstand in $[Cr(CO)_5L]$ etwas zu kurz und die Dissoziationsenergie für die Liganden L etwas zu groß resultiert^[10]. Ähnliche Ergebnisse wurden für $[M(CO)_5]$ ($M = Fe, Ru, Os$) und $[M(CO)_4]$ ($M = Ni, Pd, Pt$) erhalten^[11]. In dieser Zuschrift berichten wir über die berechneten Gleichgewichtsgeometrien, Schwingungsfrequenzen und Bindungsenergien von $[M(CO)_5(H_2)]$ ($M = Cr, Mo, W$), die auf dem gleichen Theorieniveau wie die in den früheren Studien^[10, 11] erhalten wurden^[12]. Weiterhin stellen wir eine detaillierte Analyse der Metall-Diwasserstoff-Bindung vor.

Abbildung 1 zeigt die optimierten Geometrien der $[M(CO)_5(H_2)]$ -Komplexe. Die Strukturen sind pseudooktaedrisch, und die *cis*-ständigen (äquatorialen) Carbonylliganden sind

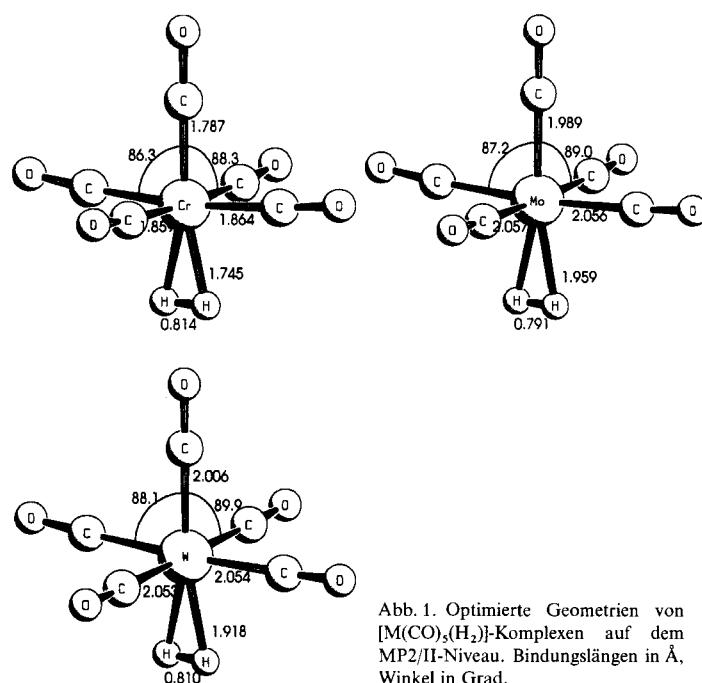


Abb. 1. Optimierte Geometrien von $[M(CO)_5(H_2)]$ -Komplexen auf dem MP2/II-Niveau. Bindungslängen in Å, Winkel in Grad.

leicht vom H_2 -Liganden weggebogen. Die berechneten H-H-Abstände liegen zwischen 0.791 Å ($M = Mo$) und 0.814 Å ($M = Cr$). Diese Werte sind in Einklang mit denen aus Neutronenbeugungsuntersuchungen an Übergangsmetall-Diwasserstoffkomplexen, die – relativ unabhängig von den übrigen Liganden, dem Metall und der Ladung der Komplexe – eine H-H-Bindungslänge von 0.82 Å ergaben^[3, 4]. Auch die berechneten Metall-Wasserstoff-Abstände stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Die Mo-H-Bindungslänge in $[Mo(CO)(H_2)(dppe)_2]$ ($dppe = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) beträgt 1.92 Å ^[3]. Da der dppe-Ligand die L_nM-H_2 -Bindung verstärken sollte (π -Acceptor), erscheint ein für $[Mo(CO)_5(H_2)]$ berechneter Mo-H-Abstand von 1.959 Å plausibel. Der berechnete W-H-Abstand in $[W(CO)_5(H_2)]$ (1.918 Å) stimmt gut mit den experimentell gefundenen Werten von 1.95 Å (Röntgenstrukturanalyse) bzw. 1.89 Å (Neutronenbeugung) im Kubas-Komplex $[W(CO)_3(PiPr_3)_2(H_2)]$ ^[11, 20] überein. Die Cr-H-Bindungslänge in der analogen Chromverbin-

[*] Prof. Dr. G. Frenking, Dipl.-Chem. S. Dapprich
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-2189
E.-mail: frenking@ps1515.chemie.uni-marburg.de

[**] Theoretische Untersuchungen von Organometallverbindungen, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie. – 10. Mitteilung: [11].

dung $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PiPr}_3)_2(\text{H}_2)]$ konnte kürzlich durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden ($1.70\text{--}1.80\text{ \AA}$)^[12]. Der berechnete Cr-H-Abstand in $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{H}_2)]$ beträgt 1.745 \AA (Abb. 1). Der Vergleich von theoretischen und experimentellen Bindungslängen in $[\text{M}(\text{CO})_6]$ -Komplexen deutet darauf hin, daß auch die berechneten H-H- und M-H-Abstände recht genau sein sollten.

Abbildung 1 zeigt die H_2 -Liganden der $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{H}_2)]$ -Komplexe ekliptisch bezüglich zweier *trans* zueinander stehender äquatorialer Carbonylgruppen angeordnet. Diese Orientierung findet man auch in anderen Diwasserstoffkomplexen^[2, 3]; sie kann mit MO-Argumenten verstanden werden^[3]: Das Wegbiegen der Carbonylliganden vom H_2 führt zu einer Hybridisierung der d-Orbitale des Metalls in Richtung auf den H_2 -Liganden. Diejenigen *cis*-ständigen CO-Liganden, die ekliptisch zu H_2 stehen, sind stärker aus der Äquatorebene herausgebogen. Dies führt zu einer stärkeren sd-Hybridisierung am Metallzentrum in dieser Konformation und damit zu einer stärkeren M- H_2 -Wechselwirkung.

Tabelle 1 zeigt die berechneten Bindungsdissoziationsenergien D_e und D_0 für die $(\text{CO})_5\text{M-H}_2$ -Bindungen. Der theoretische Wert von $D_0 = 16.3\text{ kcal mol}^{-1}$ für $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{H}_2)]$ stimmt mit der experimentellen Abschätzung $> 16\text{ kcal mol}^{-1}$ ^[6a] überein. Die be-

Tabelle 1. Dissoziationsenergien D_e und D_0 [kcal mol^{-1}] und Frequenzen $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] der $\nu_{\text{H-H}}$ -Schwingung von $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{H}_2)]$, berechnet mit dem Basissatz II [a].

	Methode	$[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{H}_2)]$	$[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{H}_2)]$	$[\text{W}(\text{CO})_5(\text{H}_2)]$
D_e	CCSD(T)	19.8	16.1	19.8
D_0	CCSD(T)	15.9	12.8	16.3
D_0	exp.	15.0 ± 1.3 [c]	–	> 16 [d]
$\tilde{\nu}$	MP2	3363	3612	3338
$\tilde{\nu}$	exp. [b]	3030	3080	2711

[a] Siehe Lit. [12]. [b] Siehe Lit. [9]. [c] Lit. [29]. [d] Lit. [6a].

rechnete Bindungsstärke wird auch durch den experimentellen Wert der W-L-Bindungsenthalpie in $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2\text{L}]$ von $\Delta H = 9.9\text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{L} = \text{H}_2$) und $\Delta H = 30.4\text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{L} = \text{CO}$)^[6b] gestützt. Die berechnete erste Dissoziationsenergie D_0 von $45.7\text{ kcal mol}^{-1}$ für $[\text{W}(\text{CO})_6]$ ^[10a] und der experimentelle Wert von $46.0 \pm 2\text{ kcal mol}^{-1}$ ^[22] sind nahezu identisch. Dieser Vergleich zeigt, daß die W-CO-Bindung in $[\text{W}(\text{CO})_6]$ um den Faktor 1.5 stabiler ist als in $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2\text{L}]$. Damit ergibt sich eine abgeschätzte Bindungsstärke von 15 kcal mol^{-1} für die W- H_2 -Bindung in $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{H}_2)]$, die gut mit dem berechneten Wert von $16.3\text{ kcal mol}^{-1}$ übereinstimmt.

Aus den Rechnungen geht hervor, daß der Wolframkomplex die stärkste Metall-Diwasserstoff-Bindung aufweist, der Chromkomplex eine nur wenig schwächere und der Molybdänkomplex die schwächste. Nach Beendigung unserer theoretischen Untersuchungen wurde die experimentell ermittelte $(\text{CO})_5\text{Cr-H}_2$ -Bindungsenergie von Weitz et al. publiziert^[29]. Mit Hilfe von Transienten-IR-Spektroskopie wurde ein Gasphasenwert von $15.0 \pm 1.3\text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt, der hervorragend mit dem berechneten Wert von $15.9\text{ kcal mol}^{-1}$ übereinstimmt.

Die berechneten Bindungsenergien korrelieren mit den Eigenschaften der Diwasserstoffkomplexe der 6. Nebengruppe, die die Reihenfolge $\text{W} \approx \text{Cr} > \text{Mo}$ bezüglich der Bindungsstärken zeigen^[21]. Auch die thermische Stabilität von $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{H}_2)]$ in flüssigem Xenon ist deutlich niedriger als die der Cr- und W-Analoga^[9b]. Allerdings folgt aus den Ergebnissen unserer früheren Studien an $[\text{M}(\text{CO})_6]$ und $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{CS})]$, daß die berechnete Cr- H_2 -Dissoziationsenergie wahrscheinlich etwas zu hoch liegt^[10]. Diese Annahme wird durch den Vergleich der berechneten und experimentellen IR-Spektren der drei Komplexe be-

stätigt (siehe Tabelle 1). Da die Schwingungsfrequenzen die einzigen Observablen sind, für die theoretische und experimentelle Daten vorliegen, ist der Vergleich dieser Werte äußerst nützlich, um die Genauigkeit der Rechnungen zu überprüfen.

Die berechneten Frequenzen der H-H-Streckschwingung wurden in der harmonischen Näherung erhalten. Dies führt gewöhnlich zu etwas zu hohen Werten. Allerdings sollte die Frequenzverschiebung innerhalb einer Verbindungsklasse korrekt wiedergegeben werden. Die theoretisch vorhergesagte Frequenz von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{H}_2)]$ ($\tilde{\nu} = 3338\text{ cm}^{-1}$) ist deutlich höher als der experimentelle Wert von 2711 cm^{-1} ^[9]. Eine höhere Frequenz wurde für die analoge Molybdänverbindung mit 3080 cm^{-1} gemessen^[9]. Der berechnete Wert für $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{H}_2)]$ ist 3612 cm^{-1} . Theorie und Experiment stimmen also dahingehend überein, daß die H-H-Streckschwingungsfrequenz des Molybdänkomplexes ca. 300 cm^{-1} höher ist als die des Wolframkomplexes. Dies korrespondiert auch mit der höheren Bindungsenergie der Wolframverbindung. Die experimentell ermittelte H-H-Streckschwingungsfrequenz in $[\text{Cr}(\text{O})_5(\text{H}_2)]$ ist mit 3030 cm^{-1} nur etwas niedriger als im Falle des Molybdäns^[9]. Dagegen liefert die Rechnung für den Cr- und den W-Komplex sehr ähnliche Schwingungsfrequenzen. Auch dies ist ein Hinweis auf eine etwas zu hohe berechnete Cr- H_2 -Bindungsenergie.

Eine intensiv diskutierte Frage ist die nach der Natur der M- H_2 -Bindung in Übergangsmetall-Diwasserstoffkomplexen. Die Barriere für die Rotation um die M- H_2 -Achse zeigt, daß $d(\pi) \rightarrow \sigma^*$ -Rückbindung in dieser Verbindungsklasse eine deutliche Rolle spielt^[3]. Aus den IR-Spektren von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{H}_2)]$ wurde abgeleitet^[9c], daß H_2 als Ligand ein relativ starker π -Acceptor ist. IR-Studien an Carbonylkomplexen mit Distickstoff und Diwasserstoff als Liganden ließen auf ähnliche Bindungseigenschaften dieser beiden Liganden schließen^[23]. Theoretische Untersuchungen ergaben, daß sowohl $\text{H}_2 \rightarrow \text{M}-\sigma$ -Bindung als auch $\text{M} \rightarrow \text{H}_2-\pi$ -Rückbindung diese Komplexe stabilisieren^[4b, 24]. Kürzlich untersuchten Morris und Schlaf mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie Eisenkomplexe, um Einblick in die π -Rückbindungsfähigkeit verschiedener Liganden zu erlangen^[25]. Die Abhängigkeit der Isomerenverschiebung von der Quadrupolaufspaltung führte zu dem Schluß: „ π -bonding in transition metal dihydrogen complexes is very significant, more so than for N_2 and CO complexes“^[25].

Wir verwendeten die kürzlich vorgestellte CDA-Methode (Charge Decomposition Analysis) zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse in den $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{H}_2)]$ -Komplexen. Im CDA-Verfahren werden die kanonischen (oder natürlichen) Molekülorbitale aus einer MO-Basis gebildet, die aus entsprechenden Fragmentorbitalen konstruiert wird. Im vorliegenden Fall werden die Molekülorbitale von $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{H}_2)]$ aus der Linearkombination der MOs von $\text{M}(\text{CO})_5$ und H_2 gebildet, wobei die Fragmente in der Geometrie der Komplexe berechnet werden. Damit ergibt sich als Maß für die Ladungsübertragung d_i von H_2 nach $\text{M}(\text{CO})_5$ für jedes Orbital des Komplexes Gleichung (a). In analoger Weise ist die Ladungsverschiebung in umgekehrter Richtung, b_i , definiert durch Gleichung (b). Die abstoßende Polarisationswechselwirkung r_i zwischen dem Orbital i und den übrigen besetzten Orbitalen von $\text{M}(\text{CO})_5$ und H_2 ist schließlich durch

$$d_i = \sum_k^{\text{occ. A}} \sum_n^{\text{vac. B}} m_i c_{ki} c_{ni} \langle \varphi_k | \varphi_n \rangle \quad (\text{a})$$

$$b_i = \sum_l^{\text{occ. B}} \sum_m^{\text{vac. A}} m_i c_{li} c_{mi} \langle \varphi_l | \varphi_m \rangle \quad (\text{b})$$

Gleichung (c) gegeben. In diesen Gleichungen bedeutet $A = H_2$, $B = M(CO)_5$, m = Besetzungszahl (2.0 bei kanonischen Orbitalen), c = Fragmentorbital-Koeffizient, φ = Fragment-MO, i = Orbitallaufzahl.

$$r_i = \sum_k^{\text{occ. A}} \sum_m^{\text{occ. B}} m_i c_{ki} c_{mi} \langle \varphi_k | \varphi_m \rangle \quad (c)$$

Die Summen der Orbitalbeiträge d_i , b_i und r_i ergeben ein Maß für die gesamte Donierung, Rückdonierung bzw. Ladungsabstoßung. Wie wir in Untersuchungen an einer Reihe von Hauptgruppen- und Übergangselementkomplexen zeigen konnten, korrelieren diese Werte ausgezeichnet mit qualitativen Modellen zur Interpretation von Donor-Acceptor-Wechselwirkungen^[26].

Tabelle 2 zeigt die auf dem MP2/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Ladungsbeiträge zur Donierung, Rückdonierung und Abstoßung für die Komplexe $[M(CO)_5(H_2)]$, $[W(CO)_6]$ und $[W(CO)_5N_2]$. Die CD-Analyse ergibt, daß CO ein starker σ -Donor und ein etwas schwächerer π -Acceptor ist. Für N_2 zeigt sich

Tabelle 2. Ergebnisse der CD-Analyse von $[M(CO)_5L]$ -Komplexen; auf dem MP2/II-Niveau berechnete Donierung d , Rückdonierung b und Polarisationswechselwirkung r .

M	L	d	b	r	D_0
Cr	H_2	0.393	0.143	-0.147	15.9 [a]
Mo	H_2	0.315	0.105	-0.117	12.8 [a]
W	H_2	0.349	0.129	-0.105	16.3 [a]
W	CO	0.315	0.233	-0.278	45.7 [b]
W	N_2	0.027	0.107	-0.252	24.8 [c]

[a] Siehe Tabelle 1. [b] Siehe Lit. [10a]. [c] Siehe Lit. [10b].

eine sehr schwache σ -Donor- und eine mittlere π -Acceptorfähigkeit. Dies ist in Einklang mit der Analyse der Mößbauer-Spektren von Distickstoffkomplexen durch Bancroft et al.^[27]. Nach den CDA-Ergebnissen zeigt der Diwasserstoffligand ein ähnliches π -Acceptorverhalten wie N_2 (Tabelle 2). Im Gegensatz zu N_2 wird H_2 aber auch als starker σ -Donor ausgewiesen. Der Beitrag von H_2 zur Hinbindung ist in $[W(CO)_5(H_2)]$ deutlich größer (0.349 Elektronen) als der Rückbindungsbeitrag (0.129 Elektronen). Die Werte für die analogen Cr- und Mo-Verbindungen sind sehr ähnlich. Das negative Vorzeichen der Abstoßungsbeiträge r verdeutlicht die Ladungsverdünnung im Überlappungsbereich der besetzten Orbitale der beiden Fragmente. Dieser Beitrag ist relativ groß für N_2 und CO und deutlich kleiner für H_2 . Wir möchten darauf hinweisen, daß keine direkte Korrelation zwischen der Größe der CDA-Werte und der relativen Bindungsstärke der Liganden besteht.

Um die elektronische Struktur der Diwasserstoffkomplexe weiter zu untersuchen, haben wir die topologische Analyse der Elektronendichte und deren Gradientenvektorfeld und Laplace-Verteilung^[28] verwendet. Die Laplace-Verteilung der Elektronendichte von $[W(CO)_5(H_2)]$ ist in Abbildung 2 dargestellt. Die entsprechenden Diagramme für die Chrom- und Molybdänverbindungen sind sehr ähnlich und werden daher nicht gezeigt. Die $M-H_2$ -Einheit weist zwei W-H-Bindungen auf; man findet zwei bindungskritische Punkte für die W-H-Bindungen, einen für die H-H-Bindung und einen ringkritischen Punkt für die $M-H_2$ -Einheit. Die Topologie der Elektronendichteverteilung deutet also auf eine cyclische und nicht auf eine T-förmige Struktur hin. Obwohl es zwei Metall-Wasserstoff-Bindungspfade gibt, handelt es sich bei den beiden Wasserstoffatomen um

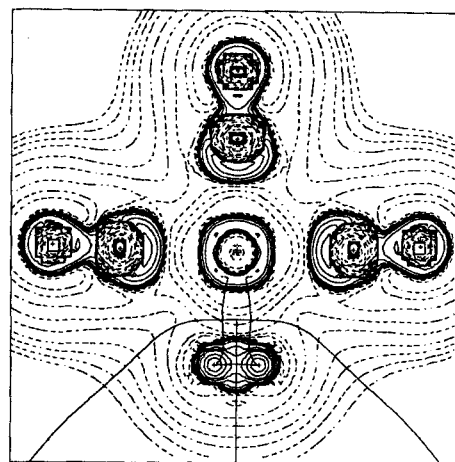


Abb. 2. Laplace-Verteilung der Elektronendichte, $\nabla^2\rho(r)$, in $[W(CO)_5(H_2)]$ auf dem MP2/II-Niveau. Gestrichelte Linien symbolisieren Ladungsverdünnung ($\nabla^2\rho(r) > 0$), durchgezogene Ladungskonzentration ($\nabla^2\rho(r) < 0$). Durchgezogene Linien, die Atomkerne verbinden, symbolisieren Bindungspfade; solche, die Atomkerne voneinander trennen, zeigen die flusslosen Oberflächen in der Molekülebene an.

einen Diwasserstoffliganden; dies folgt aus dem bindungskritischen Punkt zwischen ihnen.

Eingegangen am 29. Juli,
ergänzte Fassung am 29. September 1994 [Z 7189]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · H_2 -Komplexe · Koordination

- [1] a) G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451; b) G. J. Kubas, R. R. Ryan, D. J. Wroblewski, *ibid.* **1986**, *108*, 1229; c) G. J. Kubas, C. J. Unkefer, B. I. Swanson, E. Fukushima, *ibid.* **1986**, *108*, 7000.
- [2] Übersichten: a) D. M. Heinekey, W. J. Oldham, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913; b) G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 120; c) R. H. Crabtree, *ibid.* **1990**, *23*, 95; d) A. G. Ginsburg, A. A. Bagaturyants, *Metalloorg. Khim.* **1989**, *2*, 249; e) J. H. Morris, P. G. Jessop, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155; f) R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 299; g) *Transition Metal Hydrides* (Hrsg.: A. Dedieu), VCH, Weinheim, **1991**.
- [3] G. J. Kubas, C. J. Burns, J. Eckert, S. W. Johnson, A. C. Larson, P. J. Vergamini, C. J. Unkefer, G. R. K. Khalsa, S. A. Jackson, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 569.
- [4] a) J. S. Ricci, T. F. Koetzle, M. T. Bautista, T. M. Hofstede, R. H. Morris, J. F. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8823; b) L. S. Van Der Sluis, J. Eckert, O. Eisenstein, J. H. Hall, J. C. Huffman, S. A. Jackson, T. F. Koetzle, G. J. Kubas, P. J. Vergamini, K. G. Caulton, *ibid.* **1990**, *112*, 4831.
- [5] a) Y. Kim, H. Deng, D. W. Meek, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2798; b) T. Hasegawa, Z. Li, S. Parkin, H. Hope, R. K. McMullan, T. F. Koetzle, H. Taube, *ibid.* **1994**, *116*, 4352; c) F. A. Cotton, R. L. Luck, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 767; d) G. Jia, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **1992**, *11*, 161.
- [6] a) Y.-I. Ishikawa, P. A. Hackett, D. M. Rayner, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 652; b) A. A. Gonzalez, K. Zhang, S. P. Nolan, R. Lopez de la Vega, S. L. Mukerjee, C. D. Hoff, G. J. Kubas, *Organometallics* **1988**, *7*, 2429.
- [7] G. Pacchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 80.
- [8] A. D. King, R. B. King, D. B. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2699.
- [9] a) R. L. Sweany, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2374; b) R. K. Upmacis, M. Poliakoff, J. J. Turner, *ibid.* **1986**, *108*, 3645; c) R. R. Andrea, M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. D. Oskam, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 372.
- [10] a) A. W. Ehlers, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1514; b) *Organometallics*, eingereicht.
- [11] A. W. Ehlers, G. Frenking, *Organometallics*, im Druck.
- [12] Die Geometrien und Energien wurden auf dem MP2-Niveau [13] mit effektiven Rumpfpotentialen (ECPs) und einem (441/2111/N1)-Basissatz (Basissatz II) für die Metalle, der von den (55/5/N + 1)-Minimalbasissätzen von Hay und Wadt [14] ($N = 4, 3, 2$ für Cr, Mo und W) abgeleitet wurde, berechnet. Die $(n-1)s^2$ - und $(n-1)p^6$ -Elektronen wurden explizit behandelt und zum Valenzraum gerechnet. Die ECPs sind auf der Basis von nichtrelativistischen (Cr) oder relativistischen Atomrechnungen (Mo, W) optimiert. Für C, H und O wurde ein 6-31G(d,p)-Standardbasissatz verwendet [15]. Die Dissoziationsenergien wurden mit dem Coupled-Cluster-Ansatz mit Einfach- und Doppelanregungen und einer nichtiterativen Abschätzung der Dreifachanregungsbeiträge

- (CCSD(T)) bestimmt [16]. Die Rechnungen wurden mit den Programmen TURBOMOLE [17], ACES II [18] und Gaussian 92 [19] durchgeführt.
- [13] a) C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618; b) J. S. Binkley, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **1975**, *9*, 229.
- [14] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [15] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [16] a) J. Cizek, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256; b) J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 545; c) R. J. Bartlett, G. D. Purvis, *ibid.* **1978**, *14*, 561; d) G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910; e) *ibid.* **1987**, *86*, 7041.
- [17] a) M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104; b) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165; c) H. Horn, H. Weiß, M. Häser, M. Ehrig, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 1058; d) M. Häser, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Theor. Chim. Acta* **1991**, *79*, 115.
- [18] ACES II: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, University of Florida, Gainesville, FL, **1991**.
- [19] Gaussian 92, Revision C: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, **1992**.
- [20] R. L. Sweany, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6986.
- [21] G. J. Kubas, J. E. Nelson, J. C. Bryan, J. Eckert, L. Wisniewski, K. Zilm, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2954.
- [22] K. E. Lewis, D. M. Golden, G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3905.
- [23] a) R. H. Morris, K. A. Earl, R. L. Luck, N. J. Lazarowich, A. Sella, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2674; b) Y. F. Zheng, W. H. Wang, J. G. Lin, Y. B. She, K. J. Fu, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9821; c) S. M. Howdle, M. A. Healy, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4804.
- [24] a) P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 705; b) Y. Jean, A. Lledos, B. Maouche, R. Aiad, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1987**, *84*, 805; c) F. Maseras, M. Duran, A. Lledos, J. Bertran, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2879; d) A. Albinati, V. I. Bakmutov, K. G. Caulton, E. Clot, J. Eckert, O. Eisenstein, D. G. Gusev, V. V. Grushin, B. E. Hauger, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, R. K. McMullan, T. J. O'Loughlin, M. Pelissier, R. S. Ricci, M. P. Sigalas, A. B. Vymenits, *ibid.* **1993**, *115*, 7300.
- [25] R. H. Morris, M. Schlaf, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1725.
- [26] S. Daprich, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [27] a) G. M. Bancroft, M. J. Mays, B. E. Prater, F. P. Stefanini, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2146; b) G. M. Bancroft, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *11*, 247.
- [28] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**; siehe auch R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 620.
- [29] J. R. Wells, P. G. House, E. Weitz, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8343.

Fe(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)₂, eine monomere Diaryleisen(II)-Verbindung mit Koordinationszahl zwei**

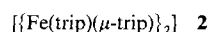
Hardy Müller, Wolfgang Seidel* und Helmar Görls

Homoleptische Organoübergangsmetallverbindungen mit kleinen Koordinationszahlen sind selten. Das gilt besonders für Neutralkomplexe des Typs [MR_n] (*n* < 4), deren koordinativ ungesättigter Zustand zu interessanten chemischen Eigenschaften führen kann. Als bisher einziger strukturell charakterisierter Neutrallisen(II)-Komplex mit Organoliganden ist Tetramesityldi-eisen^[1] bekannt; dessen Metallatome, die der entsprechenden Cobalt(II)-Verbindung^[2a] und die von [{Mn(mes)₂}]₂ (mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂)^[2b] weisen Koordinationszahl drei auf. Ei-

sen(II)-Verbindungen mit Koordinationszahl zwei wurden selten nachgewiesen, sie können jedoch mit großvolumigen Liganden hergestellt werden, wie Power et al. mit den sperrigen Amidoli-ganden [N(SiMePh₂)₂]⁻, [N(SiMe₂Ph)₂]⁻ und (NmesBmes)₂⁻ zeigten^[3]. Im Kristall weisen diese Verbindungen einen N-Fe-N-Bindungswinkel von ca. 170° auf. Die Koordinationszahl zwei und ein N-Fe-N-Bindungswinkel von 180° lassen sich für das verdampfbare Eisen(II)-amid [Fe{N(SiMe₃)₂}]₂ in der Gasphase mit Elektronenbeugungsmessungen nachweisen^[4]. Kürzlich berichteten Power et al. auch über Thiolatokomplexe mit zweifach koordiniertem Eisen(II)^[5].

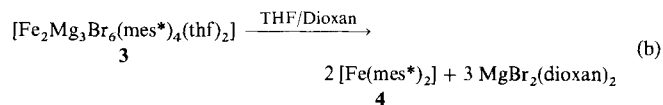
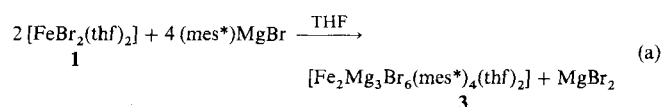
Es lag deshalb nahe zu untersuchen, ob man monomere Eisenkomplexe [FeR₂] mit Koordinationszahl zwei erhält, wenn man Arylliganden mit größeren Substituenten wie die in Tetra-mesityldi-eisen [{Fe(mes)(μ-mes)}₂] mit Koordinationszahl drei einsetzt. Wir verwendeten 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂ (trip), 2,4,6-Ph₃C₆H₂ (triph) und 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂ (mes*) als Arylliganden.

Zur Synthese der entsprechenden Verbindungen wurde, wie bei der Herstellung von Tetramesityldi-eisen, [FeBr₂(thf)₂] **1** mit dem entsprechenden Grignard-Reagens stöchiometrisch (1:2) in Tetrahydrofuran umgesetzt, anschließend das Magnesium-salz mit Dioxan ausgefällt und abgetrennt. Bei der Umsetzung mit (trip)MgBr erhält man eine braune, kristalline Substanz, die dimer vorliegt, die Zusammensetzung **2** hat und strukturell



Tetramesityldi-eisen gleicht^[6]. Die Reaktion des Eisenhalogenids mit (triph)MgBr führt dagegen nicht zur Bildung der entsprechenden Diaryleisenverbindung. Der auftretende farblose Niederschlag ist wahrscheinlich ein Addukt der Ausgangsstoffe, das sich bei der Behandlung mit Dioxan nicht verändert.

Auch die Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten (mes*)MgBr in Tetrahydrofuran ergibt zunächst einen farblosen, feinkristallinen Niederschlag der Zusammensetzung **3** [Gl. (a)]. Nach der Zugabe von Dioxan und dem vollständigen Einengen der Reaktionslösung läßt sich anschließend durch Extraktion des Rückstands mit *n*-Pentan eine luft- und feuchtigkeitsempfindliche, gelbe, kristalline Verbindung **4** gewinnen [Gl. (b)]. Ihr magnetisches Moment von 4.77 μ_B bei Raumtemperatur entspricht ei-



nem Eisen(II)-high-spin-Komplex. Sie unterscheidet sich darin deutlich von [{Fe(mes)(μ-mes)}₂] und **2** mit geringeren magnetischen Momenten.

Die hergestellten homoleptischen Diaryleisen(II)-Verbindungen sind gut in unpolaren Solventien löslich. Mit der Vergrößerung der Substituenten am Arylliganden kommt es zu einer deutlichen Veränderung der Reaktivität. Die Adduktbildung mit Stickstoffbasen, wie sie für [{Fe(mes)(μ-mes)}₂]^[7] und für **2**^[6] unter Spaltung des jeweiligen Dimers möglich ist, wird für **4** nicht beobachtet. Weiterhin laufen Insertionsreaktionen mit Isocyanaten oder mit CO, die sich mit Tetramesityldi-eisen rasch vollziehen^[8], bei **4** wesentlich langsamer ab. Komplex **4** ist durch die sterische Abschirmung des Zentralatoms, die die kinetische Hemmung von Zersetzungsreaktionen bedingt, überraschend thermisch stabil (Zersetzungstemperatur 179 °C).

[*] Prof. Dr. W. Seidel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
August-Bebel-Straße 2, D-07743 Jena
Telefax: Int. + 3641/635538

Dr. H. Müller
LS Polymerchemie der Technischen Universität Chemnitz/Zwickau

Dr. H. Görls
Max-Planck-Gesellschaft
Arbeitsgruppe CO₂-Chemie an der Universität Jena

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.