

**[(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni{P(S)R<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Ni(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)], ZWEIKERNIGE SPIN-CROSSOVER-KOMPLEXE: SYNTHESE, ELEKTRONENSTRUKTUR SOWIE KINETIK UND MECHANISMUS DER ISOMERISIERUNG \***

WOLFGANG KLÄUI\*, KARIN SCHMIDT, ANJA BOCKMANN,

*Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Aachen, Templergraben 55, D-5100 Aachen (B.R.D.)*

PETER HOFMANN\*, HELMUT R. SCHMIDT und PETER STAUFFERT

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 15. Oktober 1984)

**Summary**

The synthesis of the half-sandwich compound Na[(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni{P(S)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] is described. The anions [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni{P(S)R<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, **1a** (R = OCH<sub>3</sub>) and **1b** (R = CH<sub>3</sub>) react as bidentate sulfur ligands with [Ni<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, giving nickelocene and weakly paramagnetic dinuclear complexes of the type [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni{P(S)R<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Ni(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] (**2a,b**). In these compounds, the P(S)R<sub>2</sub> units form Ni–P=S–Ni bridges in such a fashion as to generate a (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)NiP<sub>2</sub> and a (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)NiS<sub>2</sub> unit. A temperature-dependent singlet-triplet spin equilibrium is observed, which is essentially localized on the (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)NiS<sub>2</sub> side. Accordingly, the position of the cyclopentadienyl peak of the (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni unit bound to the two sulfur donor centers displays a very large temperature dependence in the <sup>1</sup>H NMR spectra. MO model calculations (EHT) for P(S)H<sub>2</sub><sup>-</sup>, [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni{P(S)H<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**1c**), [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni{P(S)H<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Ni(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] (**2c**) and its isomer **3c** allow the observed spin crossover to be explained as a consequence of the pronounced π-donor properties of the sulfur centers and allow predictions for related complexes.

The green complexes **2a,b** isomerize completely and irreversibly in a first-order reaction to yield the diamagnetic red compounds [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)NiP(S)R<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3a,b**), in which each (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni unit is coordinated to one P and one S donor atom. The rate constant of isomerization of **2a**, *k* (7.6 ± 0.3) × 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> at 306 K, and the energy of activation, *E<sub>a</sub>* 76 kJ mol<sup>-1</sup>, have been determined. The rate of isomerization is independent of the solvent, and crossover experiments verify that the isomerization is an intramolecular process without involvement of the monomeric units [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)NiP(S)R<sub>2</sub>].

\* Professor Hubert Schmidbaur zum 50. Geburtstag gewidmet.

## Zusammenfassung

Die Synthese des Halbsandwichkomplexes  $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2\}_2]$  wird beschrieben. Die Anionen  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P}(\text{S})\text{R}_2\}_2]^-$ , **1a** ( $\text{R} = \text{OCH}_3$ ) und **1b** ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ), reagieren als zweizählige Schwefel-Liganden mit  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$  unter Abspaltung von  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  zu schwach paramagnetischen Zweikernkomplexen der Zusammensetzung  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P}(\text{S})\text{R}_2\}_2\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)]$  (**2a,b**). In diesen Verbindungen bilden die  $\text{P}(\text{S})\text{R}_2$ -Einheiten Ni–P–S–Ni-Brücken so, dass eine  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiP}_2$ - und eine  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiS}_2$ -Einheit entstehen. Man beobachtet ein temperaturabhängiges Singulett-Triplett-Spingleichgewicht, das im wesentlichen auf der  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiS}_2$ -Seite lokalisiert ist, so dass die Lage des Cyclopentadienyl-Signals im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der an die beiden Schwefel-Donorzentren gebundenen  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}$ -Einheit dementsprechend sehr stark temperaturabhängig ist. MO-Modellrechnungen (EHT) für  $\text{P}(\text{S})\text{H}_2^-$ ,  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P}(\text{S})\text{H}_2\}_2]^-$  (**1c**),  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P}(\text{S})\text{H}_2\}_2\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)]$  (**2c**) und dessen Isomeres **3c** machen das Spin-Crossover-Verhalten auf Seiten der  $\text{CpNiS}_2$ -Einheit von **2a,b** als Folge der  $\pi$ -Donoreigenschaft der S-Zentren verständlich und erlauben Aussagen für verwandte Komplexe.

Die grünen Komplexe **2a,b** isomerisieren in einer Reaktion 1. Ordnung vollständig und irreversibel zu roten, diamagnetischen Verbindungen  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiP}(\text{S})\text{R}_2]_2$  (**3a,b**), bei denen jede  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}$ -Einheit ein P- und ein S-Donorzentrum trägt. Die Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung von **2a** beträgt  $k$   $(7.6 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bei 306 K, die Aktivierungsenergie wurde zu  $E_a$  76  $\text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt. Die Isomerisierungsgeschwindigkeit ist unabhängig vom Lösungsmittel, und durch Kreuzungsexperimente wurde sichergestellt, dass die Isomerisierung intramolekular und nicht über monomere Einheiten  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiP}(\text{S})\text{R}_2]$  verläuft.

---

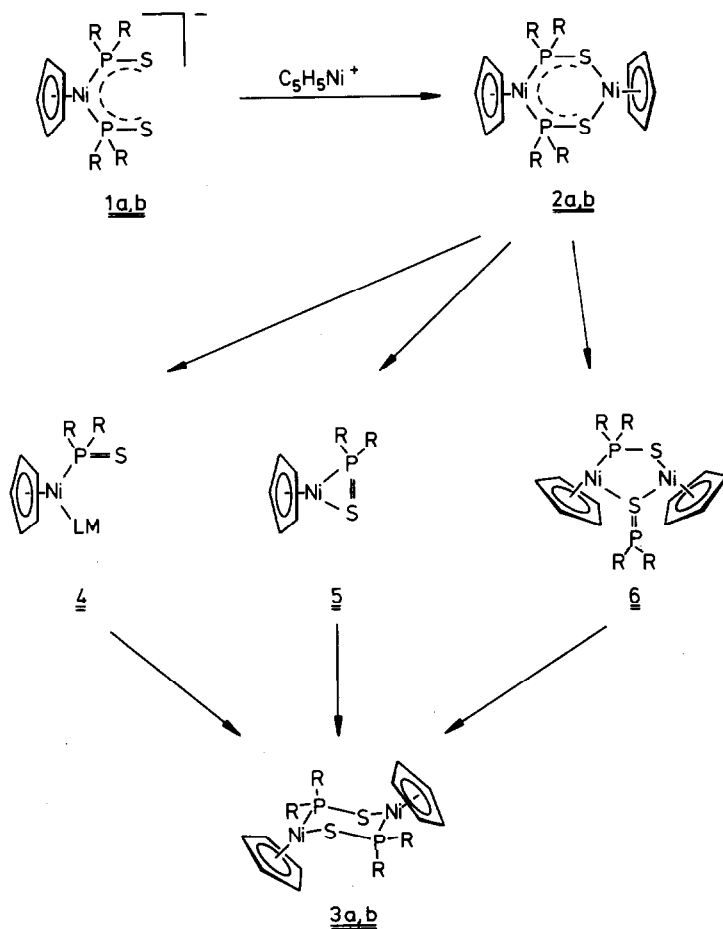
## Einleitung

Kürzlich haben wir die Synthese des anionischen Halbsandwich-Komplexes  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P}(\text{S})(\text{OCH}_3)_2\}_2]^-$  (**1a**) beschrieben [1]. Wir beobachteten, dass dieses Anion bereitwillig als zweizähliger Schwefel-Ligand fungiert. Um seine sterischen und elektronischen Ansprüche sowie die des analog gebauten Liganden  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2\}_2]^-$  (**1b**) beurteilen zu können, haben wir neben der klassischen Komplexchemie auch ihr Koordinationsvermögen gegenüber metallorganischen Komplexen untersucht. Bei den Versuchen, die Schwefel-Chelatliganden **1a,b** an ein  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}]^+$ -Fragment zu koordinieren, beobachteten wir intermediär grüne, schwach paramagnetische Produkte der Zusammensetzung  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2\{\text{P}(\text{S})\text{R}_2\}_2]$ , die bei Raumtemperatur zu diamagnetischen, roten Verbindungen gleicher Zusammensetzung umlagern. Im folgenden berichten wir über die Isolierung und Charakterisierung dieser grünen zweikernigen Nickelkomplexe, über ihre Elektronenstruktur sowie über die Kinetik und den Mechanismus der Isomerisierungsreaktion.

## Synthese, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und MO-Modellrechnungen der "Spin-Crossover"-Komplexe **2a,b**

Zur Darstellung von  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiL}_2]^+$ -Komplexen ( $\text{L} =$  neutraler 2- $e^-$ -Ligand) geht man zweckmässig von  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)]\text{BF}_4$  [2] oder  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$  [3] als

Pseudo  $(C_5H_5)Ni^+$ -Einheit aus. Sie reagieren mit den Natrium-Salzen der zweizähligen Schwefel-Liganden **1a,b** bei  $-40^\circ C$  glatt zu den Komplexen **2a,b** (s. Reaktionsschema 1).



SCHEMA 1

Die  $^1H$ -NMR-Spektren von **2a,b** bei Raumtemperatur sind sehr einfach. Man findet zwei Cyclopentadienyl-Signale und für die vier Methylgruppen ein einzelnes virtuelles Triplet, was darauf hindeutet, dass eine rasche Konformer-Umwandlung zum Austausch der axialen und equatorialen Positionen führt. Dies entspricht auch den Aussagen von MO-Rechnungen (vide infra), die Sesselkonformation als Grundzustandsgeometrien ergeben. Die zweite Möglichkeit, eine statische, planare Anordnung der Liganden **1a,b**, schliessen wir aus, da bei tiefer Temperatur eine Verbreiterung der  $CH_3$ - bzw.  $OCH_3$ -Signale auftritt, was auf eine Anisochronie der axialen und equatorialen Methylgruppen hinweist.

Überraschend ist der grosse Unterschied der chemischen Verschiebung der beiden nicht äquivalenten Cyclopentadienyl-Ringe. Während das  $C_5H_5$ -Signal des  $C_5H_5NiP_2$ -Teils in **2a,b** wie zu erwarten bei  $\delta \approx 5.3$  ppm erscheint, findet man das  $C_5H_5NiS_2$ -Signal bei ca. 1.0 ppm (**2a**) und 2.6 ppm (**2b**). Auffällig ist auch die hohe

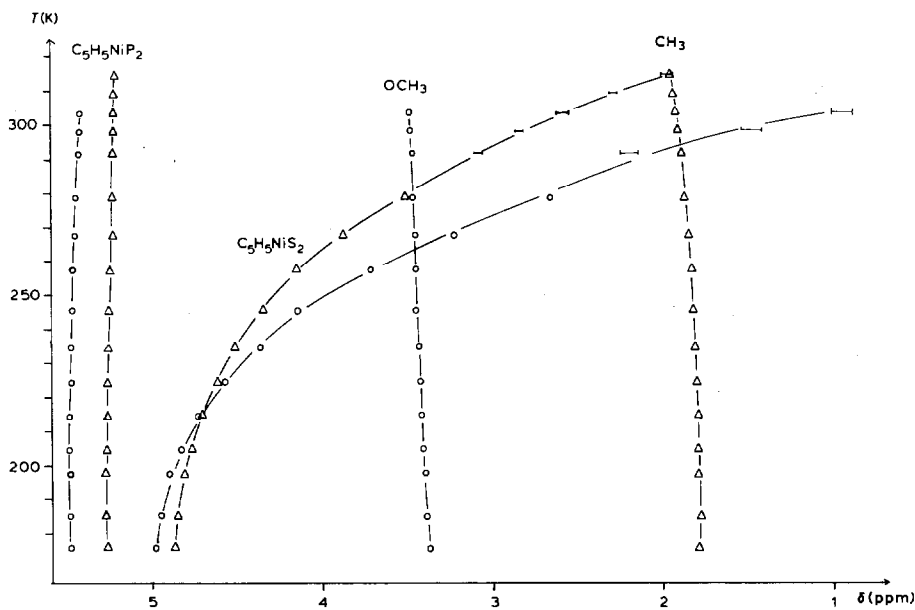
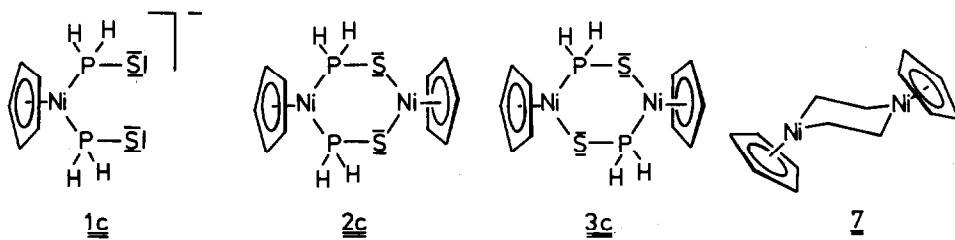


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der 80 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2a** (○) und **2b** (Δ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Temperaturabhängigkeit dieser  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signale (s. Fig. 1).

Da bei tiefer Temperatur alle Signale im erwarteten Bereich für diamagnetische Moleküle des Typs **2** auftreten, postulieren wir, dass die Verbindungen **2a,b** einen diamagnetischen Grundzustand besitzen, wobei die Energiedifferenz zum Tripletzustand so gering ist, dass dieser thermisch populiert werden kann. Dies sollte im Einelektronen-MO-Bild einem geringen Energieabstand zwischen einem besetzten und einem unbesetzten Orbital mit  $d$ -Charakter und überwiegender Lokalisation im  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NiS}_2$ -Teil entsprechen. Eine derartige Elektronenstruktur lässt sich bereits qualitativ für  $d^8$ - $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ML}_2$ -Halbsandwich-Komplexe erwarten, wenn die Liganden  $L$  gute  $\pi$ -Donoreigenschaften aufweisen. In den hier untersuchten Systemen **2a,b** liegt zudem der interessante Fall vor, dass zwei gleiche  $d^8$ - $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}$ -Fragmente an verschiedene Enden des gleichen überbrückenden Ligandensystems koordiniert sind, so dass die Möglichkeit zum intramolekularen Vergleich der elektronischen Verhältnisse an beiden Ni-Zentren besteht. Wir tun dies im folgenden Abschnitt anhand von MO-Modellrechnungen vom Extended-Hückel-Typ [4]. Die Rechnungen wurden durchgeführt für  $\text{P}(\text{S})\text{H}_2^-$  als vereinfachtes Modell des Brückenliganden sowie für **1c**, **2c** und zum Vergleich für **3c** [5].



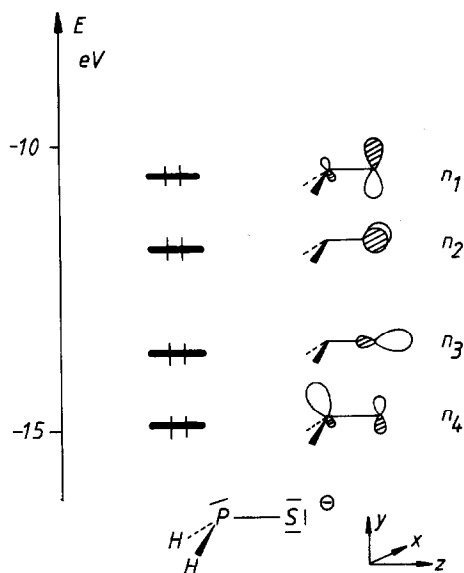


Fig. 2. Valenzorbitale des zweizähligen Liganden  $\text{P}(\text{S})\text{H}_2^-$ .

Geometrieoptimierungen an den Molekülen **2c** und **3c** zeigen zunächst, dass beide Komplextypen nichtebene Ringkonformationen bevorzugen. In beiden Fällen sind Sesselformen **7** energetisch am günstigsten, wobei die  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}$ -Einheiten jeweils um  $50\text{--}55^\circ$  von der Ebene  $(\text{PS})_2$  abweichen.

Dies stimmt sehr gut mit dem für **3b** aus einer Röntgenstrukturuntersuchung [6] bekannten Wert von  $56.1^\circ$  überein. Die Sesselkonformationen sind um 16 kcal (bei **2c**) bzw. um 12 kcal (bei **3c**) stabiler als die planaren Strukturen, Wannenkonformationen sind allerdings nur ganz geringfügig (ca. 1 kcal) ungünstiger als die Sesselformen. In Übereinstimmung mit der irreversiblen Isomerisierung **2a,b**  $\rightarrow$  **3a,b** (s.u.) liegt die Gesamtenergie von **3c** um 8 kcal unter der des Isomeren **2c**, auf dessen Elektronenstruktur im folgenden eingegangen wird.

Figur 2 gibt die für seine Funktion als Ligand wichtigen Donororbitale eines  $\text{P}(\text{S})\text{H}_2^-$ -Anions wieder:  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$  sind nichtbindende MOs am Schwefel,  $n_4$  entspricht dem Lonepair am Phosphor, wobei  $n_1$  und  $n_4$  jeweils Anteile der Wellenfunktion am anderen Zentrum bindend ( $n_4$ ) oder antibindend ( $n_1$ ) enthalten [7].

Die relevanten Molekülorbitale des anionischen Chelatliganden  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P}(\text{S})\text{H}_2\}_2]^-$  (**1c**, planares  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_2$ -Gerüst, pseudo- $C_{2v}$ ), wie sie eine vollständige MO-Rechnung liefert, lassen sich einfach aus den Orbitalen zweier  $\text{P}(\text{S})\text{H}_2^-$ -Fragmente und den in der Literatur ausführlich beschriebenen Grenzorbitale [8] eines  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}^+$ -Bausteins ableiten. Figur 3 zeigt die berechneten Valenz-MOs von **1c** auf der linken Seite und stellt insgesamt ein Wechselwirkungsdiagramm zwischen **1c** und dem zweiten  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}^+$ -Fragment dar, welches an die S-Termini von **1c** koordiniert und **2c** (mit planarer Konformation) aufbaut. Für die Elektronenstruktur des P,P-kordinierten **1c** (Fig. 3, links) findet sich bezüglich der Verhältnisse am Nickel die typische Situation eines  $d^8$ - $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiL}_2$ -Halbsandwich-Komplexes mit zwei

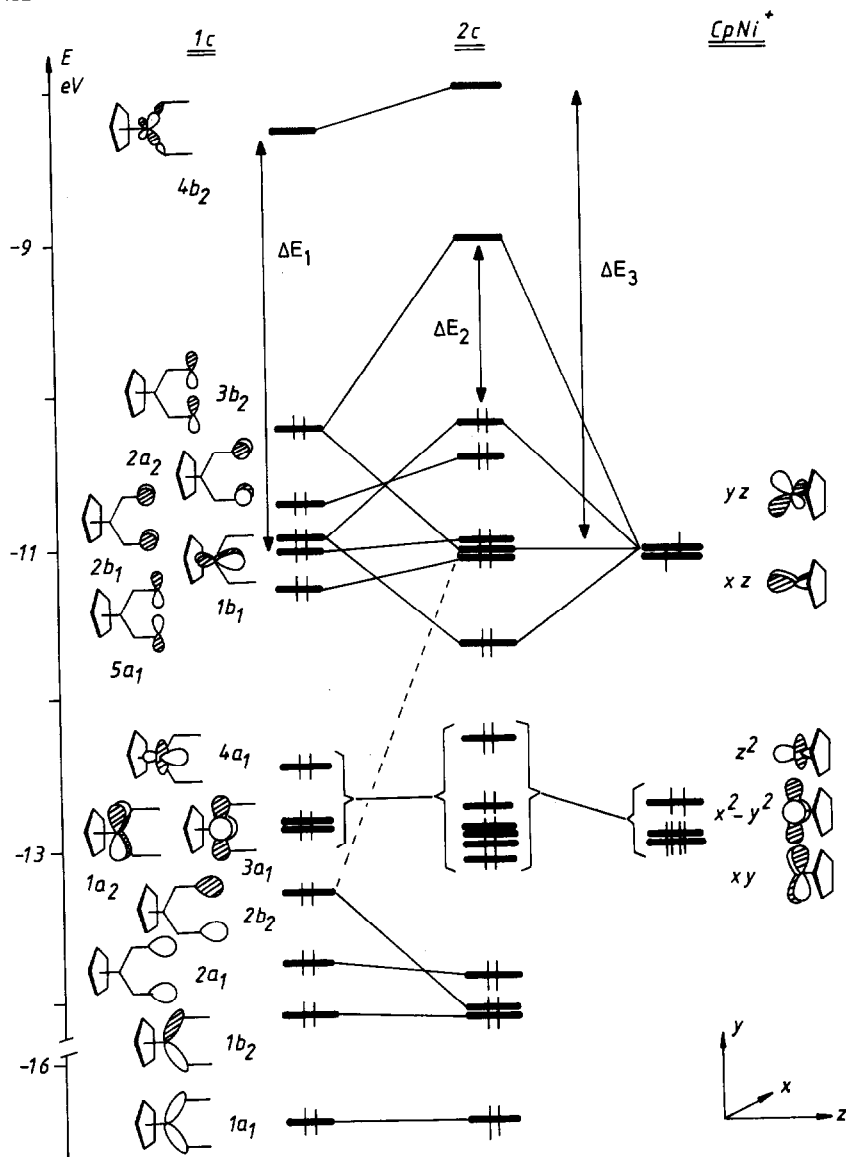


Fig. 3. MO-Schema für **2c**: Wechselwirkungsdiagramm zwischen dem Chelatliganden **1c** und dem zweiten  $(C_5H_5)Ni^+$ -Fragment. Nur die dominanten Anteile der MO-Wellenfunktionen sind dargestellt. Die MOs des planaren **1c** sind in  $C_{2v}$  benannt, das  $Ni_2P_2S_2$ -Gerüst von **2c** liegt in der  $yz$ -Ebene.

$\sigma$ -Donorliganden L. Während  $z^2$ ,  $x^2 - y^2$ ,  $xy$  ("t<sub>2g</sub>") und  $xz$  am Metall [9] sowie die aus den S-Lonepairs  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$  durch Linearkombination resultierenden Gruppensorbitale des  $[P(S)H_2]_2^{2-}$ -Ligandensystems praktisch unbeeinflusst und lokalisiert bleiben, wird die  $yz$ -Komponente des  $e$ -Satzes von  $(C_5H_5)Ni^+$  durch die P,P-Koordination in **1c** stark destabilisiert, und es resultiert das LUMO  $4b_2$  von **1c**, dessen Ni-P-bindendes Gegenstück  $1b_2$  zusammen mit  $1a_1$  die beiden Ni-P-Bindungen repräsentiert. Unter den 5 höchsten besetzten Orbitalen von **1c** sind  $3b_2$ ,  $2a_2$ ,  $2b_1$  und  $5a_1$  also nichtbindende  $p$ -Orbitale der S-Zentren, und  $1b_1$  entspricht

dem von der P,P-Koordination unbeeinflussten  $xz$ -Orbital am  $(C_5H_5)Ni$ . Die Energiedifferenz zwischen  $1b_1$  ( $xz$ ) und  $4b_2$  ( $yz$ ), also zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Orbital mit Metall- $d$ -Charakter ( $\Delta E_1$  in Fig. 3), ergibt sich für **1c** zu 2.78 eV und macht den Diamagnetismus von **1a,b** oder anderen  $d^8$ - $(C_5H_5)NiL_2$ -Komplexen mit Liganden ohne  $\pi$ -Donor- oder mit  $\pi$ -Akzeptorverhalten ( $xz$  wird zusätzlich stabilisiert) verständlich.

Mit der berechneten  $xz/yz$ -Energiedifferenz  $\Delta E_1$  in **1c** muss die entsprechende  $xz/yz$ -Aufspaltung im Gesamtmolekül **2c** verglichen werden; Lokalisation der beiden MOs im  $(C_5H_5)NiS_2$ -Teil und verringerter  $xz/yz$ -Energieabstand liessen das in der  $(C_5H_5)NiS_2$ -Hälfte von **2a,b** vermutete Spin-Crossover-Verhalten verstehen. Selbstverständlich spielt für das Vorliegen von  $hs$ - oder  $ls$ -Form eines  $d^8$ - $(C_5H_5)NiL_2$  nicht nur der  $xz/yz$ -Orbitalabstand eine Rolle, sondern auch die Spinpaarungsenergie im jeweiligen Ligandenfeld. Wir halten es nicht für sinnvoll, quantitative Aussagen auf der Basis von Orbitalenergien und Spinpaarungsenergien zu versuchen, der Vergleich der Elektronenstruktur von **1c** und **2c** erlaubt aber hier, innerhalb des gleichen Moleküls die unterschiedlichen Effekte von S,S- und P,P-Koordination mit ihren Ursachen und Trends zu analysieren.

Wie Fig. 3 zeigt, findet in **2c** die dominierende Wechselwirkung von Ligandensystem **1c** und dem zweiten  $(C_5H_5)Ni^+$ -Fragment zwischen den S-lokalisierten besetzten Grenz-MOs  $3b_2$  und  $2b_1$  von **1c** und dem halbbesetzten  $e$ -Orbital ( $xz, yz$ ) des  $(C_5H_5)Ni^+$  statt [10]. Der energetisch tiefer liegende Block von 6 MOs entspricht den nur schwach miteinander wechselwirkenden  $d$ -Niveaus von beiden Ni-Atomen, darunter liegen die 4 Orbitale  $1a_1$  bis  $2b_2$ , d.h. die unbeeinflussten MOs der Ni-P-Bindungen und die  $sp$ -artigen Schwefel-Elektronenpaare. Das LUMO des Gesamtkomplexes resultiert aus der Destabilisierung von  $yz$  durch  $3b_2$ , das höchste besetzte MO von **2c** ist die  $\pi$ -antibindende Linearkombination von  $2b_1$  und  $xz$ .

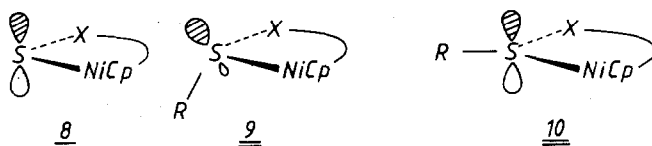
In **2c** sorgen also die  $p$ -artigen, energetisch hoch liegenden  $\pi$ -Donororbitale der beiden Schwefelzentren dafür, dass  $xz$  des zweiten  $(C_5H_5)Ni^+$ -Fragments energetisch destabilisiert wird, was in der Rechnung für **2c** zu einem  $xz/yz$ -Energieabstand ( $\Delta E_2$  in Fig. 3) von nurmehr 1.21 eV, also gegenüber **1c** um 1.57 eV verringert, führt. Dabei ist das HOMO von **2c** vollständig und das LUMO überwiegend im  $(C_5H_5)NiS_2$ -Teil des Moleküls lokalisiert [11]. Wie Fig. 3 ebenfalls zeigt, bleiben die ursprünglichen Orbitale  $4b_2$  und  $1b_1$  des  $[(C_5H_5)Ni\{P(S)H_2\}_2]^-$ -Ligandensystems **1c** durch die zweite  $(C_5H_5)Ni^+$ -Einheit fast unbeeinflusst, ihr Energieabstand ( $\Delta E_3$  in Fig. 3) und damit die  $xz/yz$ -Aufspaltung auf der  $(C_5H_5)NiP_2$ -Seite von **2c** wächst sogar auf 3.02 eV an. Das berechnete MO-Schema von **2c** erklärt somit qualitativ befriedigend das beobachtete Spin-Crossover-Verhalten der Verbindungen **2a,b** als Konsequenz der starken  $\pi$ -Donoreigenschaften der S-Termini von  $P(S)R_2^-$  bzw. von **1a,b**.

Die am planaren System **2c** beschriebene Elektronenstruktur bleibt im übrigen in den Rechnungen für die energetisch günstigere Sesselkonformation erhalten, der HOMO-LUMO-Abstand vergrössert sich lediglich unwesentlich um 0.2 eV.

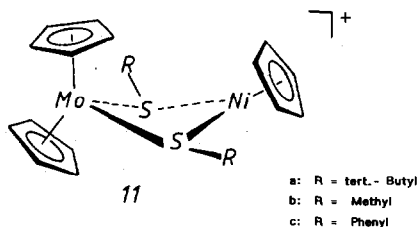
Ein Vergleich der temperaturabhängigen  $^1H$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2a,b** zeigt, dass die paramagnetische Verschiebung von **2a** etwas grösser, m.a.W. die Energiedifferenz zwischen dem Singulett-Grundzustand und dem angeregten Triplettzustand bei **2a** kleiner als in **2b** ist. Energetisch gesehen ist der Unterschied nicht gross, denn die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren ist in diesem Zusammenhang eine sehr empfindliche Sonde. Die Ursache für das höhere  $hs/ls$ -

Verhältnis von **2a** könnte in einer durch die elektronegativeren OCH<sub>3</sub>-Gruppen abgeschwächten  $\sigma$ -Donorfähigkeit von **1a** im Vergleich mit **1b** liegen; **1a** sollte allerdings auch der schwächere  $\pi$ -Donor sein. Auch geringfügig unterschiedliche konformative Einflüsse von OCH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub> sind denkbar. Für die zu **2a,b** isomeren Verbindungen **3a,b**, in denen beide (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni-Gruppen identisch koordiniert sind und nur ein S-Zentrum binden, wird der experimentell beobachtete Singulett-Grundzustand ebenfalls verständlich.

Auf einige interessante Konsequenzen aus der Elektronenstruktur von **2c** für verwandte Systeme sei noch kurz eingegangen. In Verbindungen des Typs **2** koordiniert das Spin-Crossover-aktive (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)NiS<sub>2</sub>-Fragment zwei "sulfanartige" (divalente) S-Atome, die entsprechend **8** über ein  $\pi$ -Donororbital mit reinem *p*-Charakter verfügen.



In Verbindungen wie [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni(SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [12] findet man ebenfalls zweifache S-Koordination des (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni<sup>+</sup>, sie sind jedoch rein diamagnetisch. Im Gegensatz zu **8** liegt nämlich hier "sulfoniumartige" Dreibindigkeit und pyramidale Geometrie an den Schwefelzentren entsprechend **9** vor. Die  $\pi$ -Donorfähigkeit des nunmehr *sp*<sup>3</sup>-artigen Lonepairs ist also aus Überlappungs- und Energiegründen wesentlich reduziert. Nur wenn wie in **10** planare oder nahezu planare Geometrie am Sulfoniumzentrum erzwungen würde, wäre auch in solchen Systemen Spin-Crossover-Verhalten oder Paramagnetismus zu erreichen. Dies könnte eventuell bei **11a** der Fall sein, bei dem Werner und Ulrich eine starke Temperaturabhängigkeit der (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni-Signallage im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum fanden [13]. Hier sorgen offenbar die *t*-Butyl-Gruppen für starke Einebnung der S-Zentren entsprechend **10**, die sich sowohl aus der Röntgenstrukturanalyse von **11a** [14] als auch von uns durchgeführten MO-Rechnungen ergibt (so beträgt die Winkelsumme um die S-Atome von **11a** ca. 340°, also 32° mehr als etwa im bekannten [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti( $\mu$ -SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>4</sub>] [15]). Für **11b,c** sind entsprechend die NMR-Spektren kaum noch temperaturabhängig.

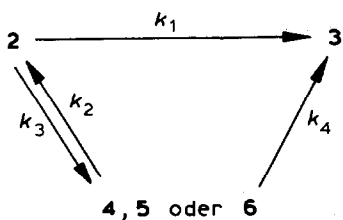


### Isomerisierung der Verbindungen **2a,b** zu **3a,b**

Beim Studium der Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2a,b** (s.oben) haben wir beobachtet, dass sich diese grünen "Spin-Crossover"-Komplexe oberhalb 0°C langsam in die roten isomeren Verbindungen **3a,b** umwandeln. Die



<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3a,b** zeigen im Einklang mit der zentrosymmetrischen Struktur nur ein Cyclopentadienyl-Signal. Das Auftreten von nur einem virtuellen Triplet für die axialen und equatorialen Methyl-Protonen ist wie bei den Isomeren **2a,b** offenbar auf eine nicht-starre Konformation des Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Sechsrings zurückzuführen. Die Identität von **3a,b** ist durch direkten Vergleich mit Proben von **3a,b** verifiziert, die auf anderem Weg hergestellt wurden [1]. Die Struktur von **3b** ist durch eine Röntgenstrukturbestimmung gesichert [6]. Für die Isomerisierungsreaktion von **2a,b** zu **3a,b** wurden verschiedene Mechanismen in Betracht gezogen. Zur Klärung wurde die Kinetik der Umlagerung von **2a** bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln verfolgt. Es zeigten sich weder im <sup>1</sup>H-NMR- noch im UV-VIS-Spektrum Hinweise auf Intermediate. Im Temperaturbereich 18–33°C verläuft die photometrisch verfolgte Isomerisierung über 2–3 Halbwertszeiten nach einer Kinetik 1. Ordnung. Wegen Ungenauigkeiten infolge der Luftempfindlichkeit von 10<sup>-3</sup>-bis 10<sup>-4</sup>-molaren Lösungen von **2a** wurde die Kinetik nach der "open end" Methode von Kezdy und Swinbourne [16,17] ausgewertet. Bei den ca. 10<sup>-1</sup>-molaren Lösungen, die für die Aufnahme der NMR-Spektren eingesetzt wurden, beobachteten wir qualitativ die gleiche Umlagerungsgeschwindigkeit. Damit ist gesichert, dass auch bei einer Variation der Eduktkonzentrationen um mehr als zwei Größenordnungen die Isomerisierung einer Kinetik 1. Ordnung folgt. Für **2a** wurde die Geschwindigkeitskonstante bei 306 K zu  $k$   $(7.6 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bestimmt, aus der Temperaturabhängigkeit im Bereich 291–306 K wurde die Aktivierungsenergie  $E_a$  76 kJ mol<sup>-1</sup> berechnet. Das gefundene einfache Zeitgesetz ist kein Beweis für einen einfachen monomolekularen Isomerisierungsprozess der Zweikernverbindungen **2** nach **3**. Mit Hilfe eines Analogrechners haben wir daher folgendes Reaktionsschema simuliert, um die Randbedingungen für die Beobachtbarkeit von Zwischenprodukten zu finden:



Ein rasches, vorgelagertes Gleichgewicht ( $k_2 > k_3$ )  $\gg k_4$  lässt sich offensichtlich nicht mit den experimentellen Daten in Einklang bringen. Die Bildung eines Zwischenproduktes, z.B. **4**, **5** oder **6** (vgl. Reaktionsschema), mit  $k_3 \ll k_2, k_4$ , ist dagegen von einem Weg via  $k_1$  kinetisch nicht zu unterscheiden. Von den möglichen Zwischenprodukten kann die Bildung von **4** im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt allerdings ausgeschlossen werden, denn die Isomerisierung **2**  $\rightarrow$  **3** verläuft mit derselben Geschwindigkeit in Pentan wie in Diethylether oder THF. Die Spaltung von **2** oder **3** durch Lösungsmittel ist zwar experimentell durchführbar, aber nur mit starken Nucleophilen unter Bedingungen, unter denen keine Isomerisierung beobachtet wird. Eine Alternative zu **4**, Monomerisierung von **2** zu **5** unter intramolekularer koordinativer Absättigung, wäre jedoch auch in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln möglich. Ein Komplex mit einer  $\eta^2$ -koordinierten P(S)R<sub>2</sub>-Einheit ist erstmals von Ambrosius et al. [18] kürzlich durch eine Röntgenstrukturbestimmung

eindeutig charakterisiert worden. Um zu überprüfen, ob die Isomerisierung tatsächlich über die in anderem Zusammenhang postulierten [6] Dreiringverbindungen **5** verläuft, haben wir ein Kreuzungsexperiment durchgeführt. Ein Gemisch von **2a** und **2b** wurde in  $C_6D_6$  bei  $30^\circ C$  isomerisiert. Nach 90 min war die Verbindung **2a** vollständig in **3a** übergegangen, **2b** lag noch zu etwa 60% neben **3b** vor. Eine "gemischte" Zweikernverbindung **3** aus **5a** und **5b** wurde nicht gefunden. Den abschliessenden Beweis, dass eine solche "gemischte" Zweikernverbindung stabil wäre und nicht etwa zu **3a** und **3b** symmetrisieren würde, haben wir durch Erhitzen einer Benzol-Lösung von **3a** und **3b** erbracht. Wir beobachteten tatsächlich das Kreuzungsprodukt, aber erst nach 14 h bei  $60^\circ C$ . Das bedeutet, dass die Dreiringverbindungen **5**, falls sie überhaupt gebildet werden, jedenfalls an der Isomerisierung **2a,b**  $\rightarrow$  **3a,b** nicht beteiligt sein können. Eine dritte Alternative, die intramolekulare Umlagerung über das Fünfring-Isomere **6**, ist dagegen im Einklang mit allen vorliegenden Befunden und stellt einen plausiblen Weg mit geringer Aktivierungsenergie für die Reaktion **2**  $\rightarrow$  **3** dar. Die in **6** formulierte  $\mu$ -S-Brückenfunktion einer P(S) $R_2$ -Gruppierung hat Angelici vor kurzem in  $[\mu-Ph_2PS\{W(CO)_5\}_2]$  beobachtet [19].

### Schlussbemerkung

Es fällt auf, dass die Verbindung **2a** schneller isomerisiert als **2b** und auch bei gegebener Temperatur das höhere high spin/low spin-Verhältnis besitzt. Vielleicht gelingt es, den Singulett-Triplett-Übergang gezielt anzuregen. Dann könnte man der mechanistisch wichtigen Frage nachgehen, ob die "Spin-Crossover"-Komplexe **2a,b** aus dem Triplett-Zustand heraus isomerisieren. Dies wäre durchaus plausibel, denn aus dem MO-Schema von Fig. 3 und aus expliziten Rechnungen folgt für Einfachbesetzung von HOMO und LUMO (EH-Äquivalent des Triplett) eine Schwächung der Ni-P- und eine Stärkung der Ni-S-Bindungen (Überlappungspopulationen) gegenüber der Konfiguration mit doppelt besetztem HOMO [20].

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in trockenen Lösungsmitteln mit Hilfe der Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Für die Aufnahmen der  $^{31}P$ - und  $^1H$ -NMR-Spektren standen die Bruker-Geräte WH 270 und WP 80 sowie ein Varian EM 360-Gerät zur Verfügung. Die Isomerisierungskinetik wurde an  $10^{-3}$ – $10^{-4}$ -molaren  $CH_2Cl_2$ -Lösungen im Temperaturbereich  $18$ – $33^\circ C$  bei  $\lambda$  500 nm mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Spektrophotometers PE330 verfolgt. Die Simulation der Isomerisierungskinetik erfolgte an einem Analogrechner, Modell EAI 180 der Firma Electronic Australian Instruments.

Die Synthese von  $Na[(C_5H_5)Ni\{P(S)(OCH_3)_2\}_2]$  (**1a**, Na-Salz), **3b** [1] und  $[Ni_2(C_5H_5)_3]BF_4$  [3] erfolgte nach Literaturangaben.

*Natrium-(cyclopentadienyl)bis(dimethylthiophosphinito-P)-nickelat(1-)* (**1b**, Na-Salz)

**3b** wird mit Zinkacetat-dihydrat und Dimethylphosphinsulfid entsprechend der Vorschrift für  $\{[(C_5H_5)Ni\{P(S)(OCH_3)_2\}_2]_2Zn\}$  [1] zum Zink-Komplex des Liganden **1b** umgesetzt. Aus 3.00 g (6.93 mmol) **3b**, 2.28 g (10.4 mmol)  $Zn(ac)_2 \cdot 2H_2O$

und 1.63 g (17.3 mmol)  $\text{HP(S)(CH}_3)_2$  an Ausbeute 3.66 g (77%).  $[\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P(S)(CH}_3)_2\}_2\}_2\text{Zn}]$  dunkelgrüne Kristalle, Smp.  $200^\circ\text{C}$ ; wenig löslich in Methanol und Diethylether, löslich in warmem Toluol, leicht löslich in Methylenchlorid.

(Gef.: C, 31.36; H, 4.90; Zn, 9.70; MG(massenspekt.) 684.  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Ni}_2\text{P}_4\text{S}_4\text{Zn}$  ber.: C, 31.54; H, 5.00; Zn, 9.54%; MG 685.4).  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.8 (virt. t,  $^2J(\text{PCH})$  9 Hz, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 5.2 (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (109.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  39.1 ppm rel. ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . 800 mg (1.17 mmol).

$[\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P(S)(CH}_3)_2\}_2\}_2\text{Zn}]$  und 318 mg (1.89 mmol)  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  werden in einigen ml Methanol 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefgrüne Methanollösung wird filtriert und der grauweiße Zinksulfid-Rückstand mit Methanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in absolutem Methanol gelöst, die Lösung filtriert und eingengt. **1b** fällt als Na-Salz in Form von grünen Kristallen aus. Ausbeute 640 mg (82%). Leicht löslich in Wasser und Methanol, löslich in Methylenchlorid und Toluol, wenig löslich in Diethylether, unlöslich in Pentan.

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.8 (virt. t,  $^2J(\text{PCH})$  9 Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 5.2 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

*(Cyclopentadienyl)[(cyclopentadienyl)bis(O,O'-dimethylthiophosphito-P)nickel-S,S']nickel(II) (2a)*

230 mg (0.58 mmol) **1a**, Na-Salz, und 230 mg (0.58 mmol)  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$  werden bei  $-40^\circ\text{C}$  1.5 h in 7 ml Methylenchlorid gerührt. Nach Zugabe von 7 ml Pentan wird die Lösung 1 h auf  $-20^\circ\text{C}$  gehalten. Nach Abfiltrieren von  $\text{NaBF}_4$  wird das klare Filtrat bei  $-20^\circ\text{C}$  eingengt und anschliessend durch Säulenchromatographie auf Kieselgel bei  $-20^\circ\text{C}$  aufgearbeitet. Zuerst wird mit Pentan das gebildete Nickelocen eluiert, dann mit Methylenchlorid/Diethylether (100/2 Vol.%) der Zweikernkomplex **2a**. Ausbeute 130 mg (45%) schwarzgrüne Nadeln, schwerlöslich in Pentan, gut löslich in Diethylether und Methylenchlorid. In Lösung luftempfindlich, isomerisiert bei  $25^\circ\text{C}$  rasch und irreversibel zu **3a**.

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  0.9 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.4 (virt. t,  $^3J(\text{POCH})$  13 Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 5.1 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

*(Cyclopentadienyl)[(cyclopentadienyl)bis(dimethylthiophosphinito-P)nickel-S,S']nickel(II) (2b)*

Aus 155 mg (0.46 mmol) **1b**, Na-Salz, und 185 mg (0.46 mmol)  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$  entsprechend der Vorschrift für **2a**. Ausbeute 122 mg (61%) schwarzgrüne Kristalle, schwerlöslich in Pentan, löslich in Diethylether, leicht löslich in Benzol und Methylenchlorid. In Lösung sehr licht- und luftempfindlich, isomerisiert bei  $25^\circ\text{C}$  vollständig und irreversibel zu **3b**.

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  1.9 (virt. t,  $^2J(\text{PCH})$  9 Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.0 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.8 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

## Dank

Für die experimentelle Mitarbeit sind wir Frau Dipl.-Chem. K. Mitrowsky zu Dank verpflichtet. Den Herren Dr. K. Hektor und Prof. Dr. H. Hammer danken wir für die Unterstützung bei der Simulation der Isomerisierungskinetik, der Firma

Bayer AG für grosszügige Chemikalienspenden, dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie Frau Dr. B.E.R. Schilling für die Durchführung einiger Rechnungen zu System 11. Herrn Prof. Dr. H. Werner sind wir für die Überlassung nicht veröffentlichter Ergebnisse verbunden.

### Literatur

- 1 W. Kläui, W. Eberspach und R. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 347.
- 2 N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, 107 (1983) 14.
- 3 A. Salzer und H. Werner, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 2 (1972) 239 und 249.
- 4 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1397; Berechnung der  $H_{ij}$ -Matrixelemente: J.H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J.C. Thibeault und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3686; Wellenfunktionen und Atomparameter: für C,H,P Extended-Hückel-Standardwerte(*s/p*-Basis); S: M.M.L. Chen, R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1647; Ni: T.A. Albright, P. Hofmann und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7546.
- 5 Verwendete Geometrien: idealisiert aus der Struktur von **3b** (Ref. 6) übernommen. CpNi-Fragmente: lokale  $C_{5v}$ -Symmetrie mit Ni-C 220, C-C 140, C-H 108 pm, Cp planar (die rotamere Einstellung der Cp-Ringe ist irrelevant); P-H 142, Ni-P 214, Ni-S 214, P-S 201 pm; Winkel H-P-H 110°, Winkel P-Ni-P = S-Ni-S 94°.
- 6 E. Lindner, F. Bouachir und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) C37.
- 7  $n_1$  und  $n_4$  entsprechen damit den für  $H_2P-CH_2^-$  ausführlich beschriebenen MOs: P. Hofmann, P. Stauffert und N.E. Schore, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2153.
- 8 J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3219.
- 9 Der Einfachheit halber steht  $xz$  für  $3d_{xz}$  usf.
- 10 Aus Symmetriegründen sind auch die *sp*-artigen Schwefel-Lonepairs von  $2b_2$  und  $2a_1$  und MO  $5a_1$  an der  $\sigma$ -Wechselwirkung Ni-S beteiligt.
- 11 Die EH-Methode bewertet Delokalisierung generell zu stark.
- 12 N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, 107 (1983) 73.
- 13 H. Werner und B. Ulrich, unveröffentlicht.
- 14 H. Werner und U. Schubert, unveröffentlicht.
- 15 G.R. Davies und B.T. Kilbourn, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 87.
- 16 E.S. Swinbourne, *Analysis of Kinetic Data*, Th.Nelson Ltd., London 1971.
- 17 J.H. Espenson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, Mc Graw Hill, New York, 1981.
- 18 H.P.M.M. Ambrosius, J.H. Noordik und G.J.A. Ariaans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 832.
- 19 R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5604.
- 20 Umbesetzung transferiert ein Elektron aus dem  $\pi$ -*anti*-bindenden HOMO ins LUMO, das auch Ni-P- $\sigma$ -antibindende Anteile der Wellenfunktion aufweist.