

Elektrocyclische Ringöffnung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SePh}^+$ *

Horst Braunwarth, Frank Ettl und Gottfried Huttner *

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 D-6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 5. April 1988)

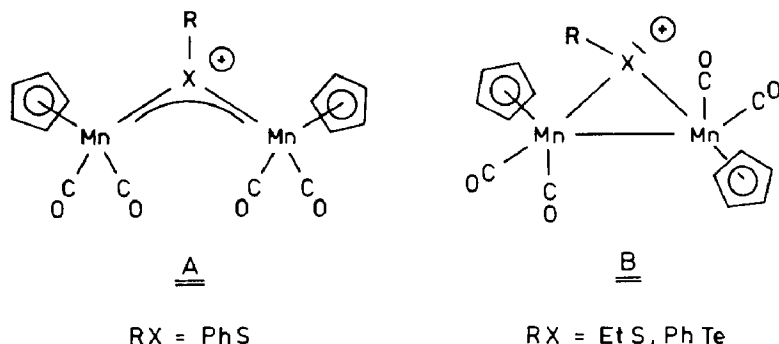
Abstract

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SePh}^+$ can undergo valence isomerisation, which may be rationalized in terms of an electrocyclic ring opening reaction $\text{L}_n\text{M}-\text{Se}(\text{R})-\text{ML}_n^+ \rightleftharpoons \text{L}_n\text{M}=\text{Se}(\text{R})=\text{ML}_n^+$. The valence tautomeric equilibrium was quantitatively substantiated by UV-VIS and NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SePh}^+$ unterliegt einer Valenztautomerie, die als electrocyclische Ringöffnungsreaktion im Sinne von $\text{L}_n\text{M}-\text{Se}(\text{R})-\text{ML}_n^+ \rightleftharpoons \text{L}_n\text{M}=\text{Se}(\text{R})=\text{ML}_n^+$ verstanden werden kann. Der Nachweis des Valenztautomerengleichgewichtes erfolgt quantitativ durch UV-VIS- und NMR-Messungen.

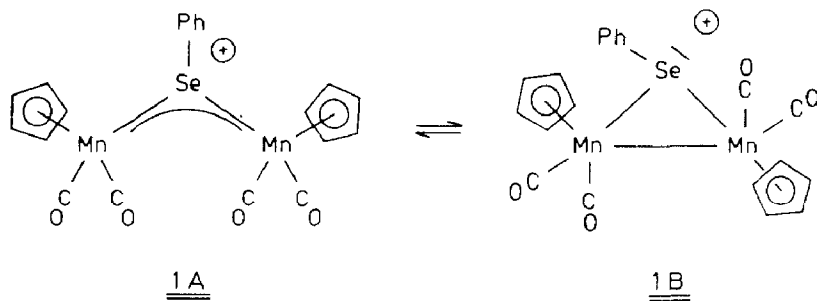
Die Verbindungen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{XR}^+$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) sind isoelektronische Analoga von Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibiniden-Komplexen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{-ZR}$ ($\text{Z} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) [1]. In Abhängigkeit von X und R wurden für diese kationischen Komplexe zwei verschiedene Bauformen beobachtet:



* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

Die offene Form **A** mit einem $\text{Mn}=\text{X}=\text{Mn}$ 3-Zentren- 4π -System [2] liegt für $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SPh}^+\text{PF}_6^-$ im Festkörper und in Lösung vor. Die ringgeschlossene Form **B** wurde für den Bau von $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SEt}^+\text{ClO}_4^-$ [3] und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{TePh}^+\text{PF}_6^-$ [4] im Festkörper ermittelt.

In $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SePh}^+\text{PF}_6^-$ (**1**) fanden wir jetzt ein Beispiel eines Komplexes, in dem das temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen den Formen **A** und **B** nachgewiesen werden kann:



Die Lage des Gleichgewichtes $\mathbf{1A} \rightleftharpoons \mathbf{1B}$ lässt sich am einfachsten durch UV-VIS-Spektroskopie ermitteln: Das π -System von **A** ist hier durch die charakteristische langwellige $\pi-\pi^*$ -Absorption zu erkennen. Figur 1 zeigt die UV-VIS-Spektren der isoelektronischen Systeme $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{PPh}$ [5] und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SPh}^+$ [2]. Die langwellige intensive Absorption ist jeweils dem $\pi-\pi^*$ -Übergang im 3-Zentren- 4π -System zuzuordnen [1,2,5,6].

Für $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SPh}^+\text{PF}_6^-$ ist ebenso wie für $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{PPh}$ der Allylanion-äquivalente Bau **A** durch Strukturanalyse für den Festkörper belegt [2,5].

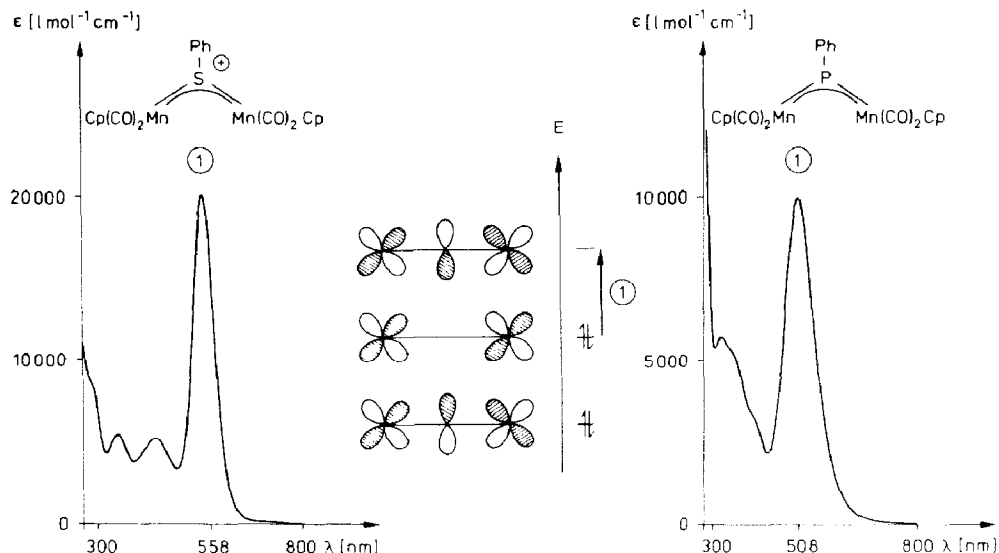


Fig. 1. Charakteristische $\pi-\pi^*$ -Absorption im Spektrum von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SPh}^+\text{PF}_6^-$ und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{PPh}$; HOMO und LUMO sind Orbitale des 3-Zentren- 4π -Systems $\text{M}=\text{X}=\text{M}$.

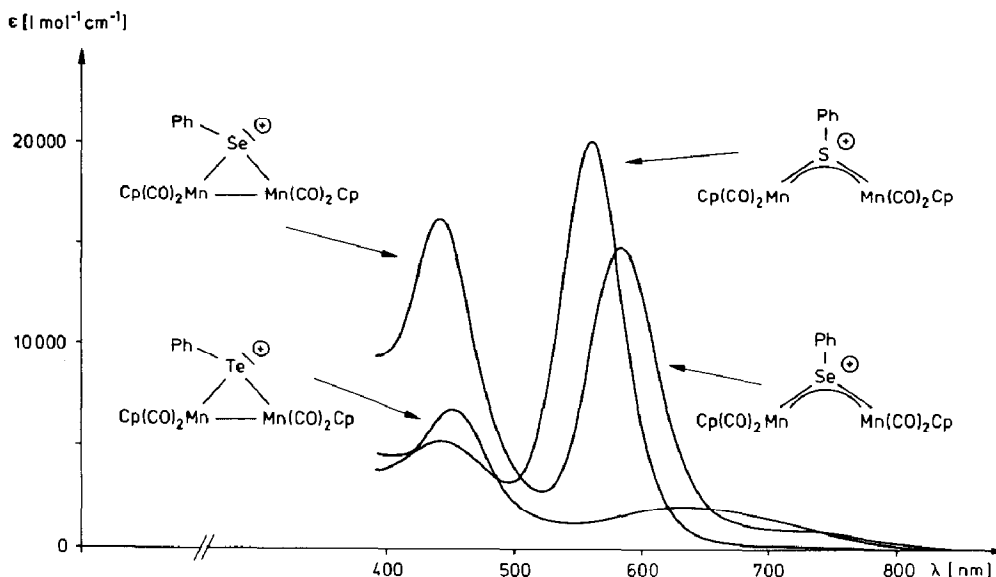


Fig. 2. Vergleich der UV-VIS-Spektren von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{XR}^+\text{PF}_6^-$ ($\text{XR} = \text{PhS}, \text{PhSe}, \text{PhTe}$) in CH_2Cl_2 bei 293 K.

UV-VIS-Messungen zeigen, dass die $\pi-\pi^*$ -Absorption für diese Verbindungen in Lösung im Temperaturbereich zwischen 200–293 K vollständig erhalten bleibt; einzige temperaturabhängige Änderung ist hier die erwartete Bandenschmälerung beim Abkühlen. Der Vergleich der UV-VIS-Spektren von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{XPh}^+$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) (Fig. 2) zeigt, dass im Einklang mit der Festkörperstruktur (Typ **B**) [4] für $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{TePh}^+\text{PF}_6^-$ keine $\pi-\pi^*$ -Absorption auftritt.

Die für diesen Komplex im langwelligen Bereich beobachtete schwache Absorption scheint für die ringgeschlossene Form **B** charakteristisch.

Der Phänotyp des Spektrums von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SePh}^+\text{PF}_6^-$ liegt zwischen dem der Extreme **A** ($[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SPh}^+$) und **B** ($[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{TePh}^+$). Dies deutet auf ein Gleichgewicht zwischen offener Form (**1A**) und geschlossener Form (**1B**) hin.

Diese Vermutung wird durch temperaturabhängige Messung des UV-VIS-Spektrums von **1** (Fig. 3) bestätigt.

Thermodynamik

Nach den Angaben in Fig. 3 liegt bei hoher Temperatur **1** zu einem wesentlichen Anteil in der offenen Form **1A** vor; bei 193 K findet sich dagegen nahezu ausschliesslich die geschlossene Form **1B**.

Die Temperaturabhängigkeit ist vollständig reversibel. Die Tatsache, dass die isobestischen "Punkte" nicht sehr scharf ausgeprägt sind, ist darauf zurückzuführen, dass die Breite der Banden mit fallender Temperatur schmaler wird. Die quantitative Auswertung von vier Messreihen über den gesamten in Fig. 3 gezeigten Spektral- und Temperaturbereich liefert nach Arrhenius-Auftragung eine sehr gute lineare Beziehung zwischen $\ln K$ und $1/T$ (Fig. 4).

Danach ergibt sich für die Reaktion **1B** \rightarrow **1A**, d.h. für die Ringöffnung, eine positive Reaktionsenthalpie von $19.5 (\pm 0.6) \text{ kJ mol}^{-1}$. Auch die Reaktionsentropie

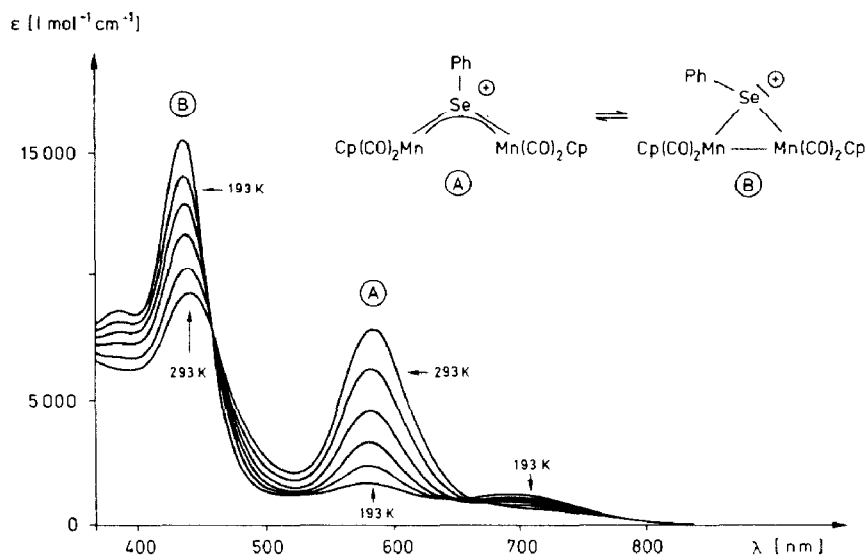


Fig. 3. Veränderungen des UV-VIS-Spektrums von **1** in Abhängigkeit von der Temperatur als Folge des Gleichgewichtes **1A** \rightleftharpoons **1B**.

ist mit $\Delta S = 72 (\pm 2.5) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ deutlich positiv: Die sterischen Behinderungen, die im dreigliedrigen Ring **1B** vorliegen, werden bei der Öffnung zu **1A** erheblich reduziert. (Die angegebenen Fehlergrenzen folgen aus der statistischen Auswertung; die systematischen Fehler dürften wegen der Veränderung der Bandenform mit der Temperatur nicht unerheblich sein!)

Insgesamt ergibt sich, dass, wie für ein dynamisches Gleichgewicht notwendig, beide Formen, **1A** und **1B**, im untersuchten Temperaturbereich nur kleine Unterschiede in der freien Enthalpie aufweisen, und die Ringöffnung **1B** \rightarrow **1A** en-

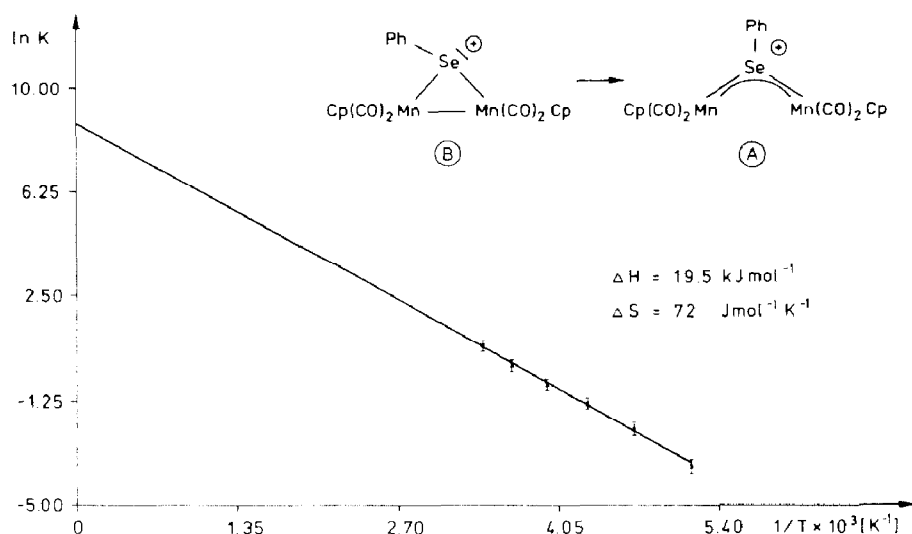
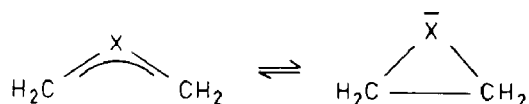


Fig. 4. Arrhenius-Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ für das Gleichgewicht **1B** \rightleftharpoons **1A**. (Die Fehlerbalken entsprechen dem aus vier Messreihen abgeleiteten Schätzwert für den Standardfehler der Einzelmessung).

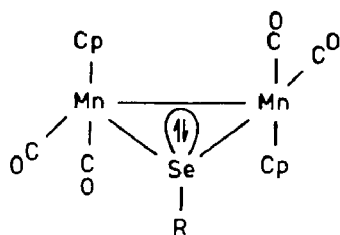
tropiegetrieben ist. Die Temperatur, bei der beide Komponentent in gleicher Konzentration vorliegen ($K = 1$), ist $T = 270$ K.

Kinetik

Damit die Gleichgewichtseinstellung, wie beobachtet, "spontan" erfolgen kann, muss die Aktivierungsbarriere für die Umwandlung $1A \rightleftharpoons 1B$ klein sein. Unter dem Gesichtspunkt der Erhaltung der Orbitalsymmetrie [7] ist die thermische Umwandlung $A \rightleftharpoons B$ als konrotatorischer Prozess erlaubt. Analoga aus der organischen Chemie sind die gut untersuchten Systeme, für die der konrotatorische Verlauf vor



allem durch die Arbeiten von R. Huisgen et al. [8] zweifelsfrei experimentell belegt ist. Die bekannten Festkörperstrukturen von **A** [2] und **B** [3,4] lassen auch von der Struktur her das Gleichgewicht $1A \rightleftharpoons 1B$ als konrotatorische Reaktion begreifen. Die Festkörperstruktur von **1** ist nicht bekannt (die grüne Farbe deutet auf **1B**!). Aus der Chemie der zu **A** isoelektronischen "Iniden"-Komplexe $[Cp(CO)_2Mn]_2ZR$ ($Z = P, As, Sb$) ist bekannt, dass im Festkörper alle Rotationsisomeren vorkommen können, und die Rotation um die Mn-X-Achse wegen der schwachen π -Bindung sehr leicht erfolgt [1]. Für die geschlossene Form **B** ist die *trans*-Stellung der Cyclopentadienylreste belegt [3,4] und sterisch am günstigsten. Die Umwandlung von **A** in **B** muss als Synchronprozess daher aus der für **A** skizzierten und für $[Cp(CO)_2Mn]_2SPh^+PF_6^-$ im Festkörper belegten rotameren Form heraus erfolgen. Die Umwandlung ist symmetriee erlaubt; ihre Barriere ist über NMR-Messungen zugänglich: **1** zeigt im Bereich der Cp-Protonen bei 293 K ein scharfes Signal. Beim Abkühlen tritt Verbreiterung ein, die nach Koaleszenz bei 248 K zur Aufspaltung in zwei gleich intensive Signale führt. In der Form **B** ist die Umgebung der beiden Cp-Reste verschieden.



1B

Das Auftreten von zwei Signalen für die Cyclopentadienylprotonen bei tiefer Temperatur, bei der die Struktur von **1B** auf der NMR-Zeitskala "eingefroren" ist, entspricht daher den Erwartungen. Aus der Koaleszenz-Temperatur von 248 K lässt sich ΔG^\ddagger für den Valenzisomerisierungsprozess zu 50 kJ mol^{-1} abschätzen [9].

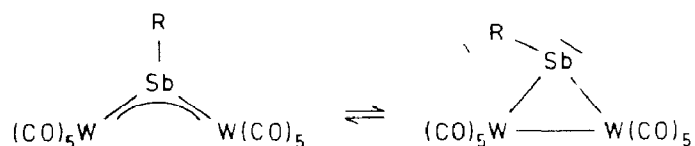
Dieser Abschätzung liegt die Annahme zugrunde, dass das "Umklappen" des Selen-ständigen Restes über die offene Form **1A** verläuft (siehe hierzu auch [16]).

Diskussion

Das Reaktionsprofil für die electrocyclische Valenzisomerisierung lässt sich in einem Bild entsprechend Fig. 5 zusammenfassen.

Als Folgerung aus diesem Befund ergibt sich:

(1) Das für Stibiniden-Komplexe aus Abfangreaktionen abgeleitete Valenztautomeren-gleichgewicht [1,10] findet im Verhalten des im erweiterten Sinne iso-elektronischen Systems $\mathbf{1A} \rightleftharpoons \mathbf{1B}$ seine Bestätigung.



(2) Die Aussicht, beide Isomere eines Systems $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{YR}$ ($\text{L}_n\text{M} = 16\text{-Elektronen-Komplexfragment}$, $\text{YR} = \text{PR}, \text{AsR}, \text{SbR}, \text{SR}^+, \text{SeR}^+, \text{TeR}^+$) in Substanz zu erhalten [11], ist an sehr enge Bedingungen geknüpft, da die Aktivierungsbarriere für die symmetrierlaubte Isomerisierung klein ist.

(3) Dreikernige Cluster wurden durch kinetische Untersuchungen als valenztautomere Systeme charakterisiert, die durch Öffnung und Schliessung von

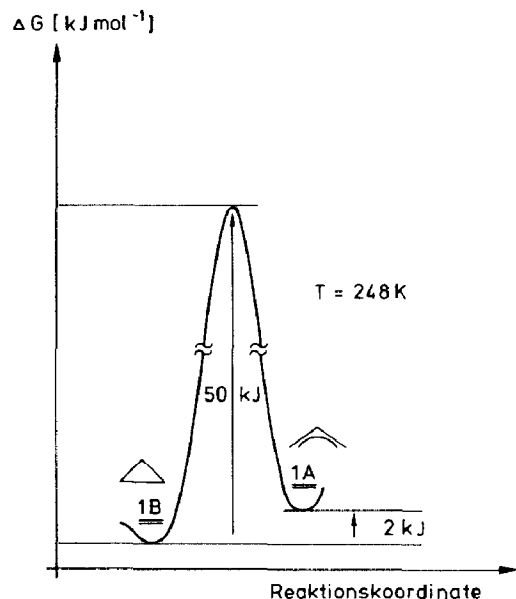
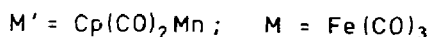
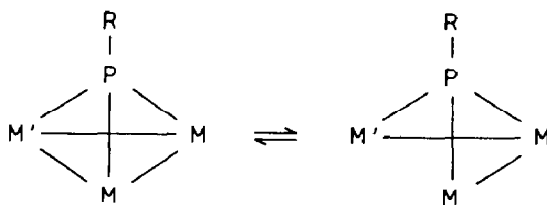


Fig. 5. Reaktionsprofil für die electrocyclische Valenzisomerisierung $\mathbf{1A} \rightleftharpoons \mathbf{1B}$.

Metall–Metall-Bindungen ineinander übergehen [12,13].



Am zweikernigen System **1A** \rightleftharpoons **1B** wurde eine solche Valenztautomerie nunmehr auch sicher nachgewiesen.

(4) Die isolobale Analogie zwischen CH_2 und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ findet in der beobachteten Analogie im Verhalten von **1B** und $\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}}$ ($\text{X} = \text{CH}^-$, NR , O) [7,8,14] eine weitere Bestätigung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas (Schlenkrohrtechnik). Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter Stickstoff getrocknet und frisch destilliert verwendet. Das für die Chromatographie verwendete Kieselgel (70–230 mesh) wurde 2 Tage am Hochvakuum (ca. 10^{-1} mbar) von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Die photochemischen Umsetzungen wurden bei 10°C in einer Duranglasapparatur mit einer UV-Lampe (Hanau TQ 150) durchgeführt.

Die IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Stretschwingungsbereich wurden in CaF_2 -Küvetten als Lösungsmittelspektren an einem Perkin–Elmer Spektrometer, Typ 983G, aufgenommen. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden an einem 200 MHz-Gerät Typ AC 200 der Fa. Bruker registriert. Standard intern durch Lösungsmittel: Dichlormethan = 5.2 ppm rel. TMS). Sämtliche angegebenen Beträge der chemischen Verschiebung sind δ -Werte in ppm. Verwendete Abkürzungen: S = Singulett, M = Multiplett, H = Heptett.

Synthesen

1 g $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSePh}$ (3.0 mmol) [15] werden in 20 ml Toluol gelöst und unter Rühren mit 400 mg AgPF_6 (1.5 mmol) versetzt. Die Farbe ändert sich sofort von blau nach grün. Nach 20-minütigem Rühren wird dekantiert, das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen, der Rückstand in Methylenchlorid gelöst und die Lösung über ca. 2 cm silanisiertes Kieselgel filtriert. Kristallisation bei -30°C ergibt **1** als analysenreines mikrokristallines Produkt.

Ausbeute 390 mg (39.6% bezogen auf Mangan). Analyse: Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{Mn}_2\text{O}_4\text{PSe}$ (Molmasse 653.13) Ber. (gef.) C, 36.78 (36.81); H, 2.31 (2.38). ^1H -NMR (Methylenchlorid- d_2): 283 K: H_{Cp} 5.26 (S, 10H), H_{Ph} 7.67–7.16 (M, 5H); 203 K: H_{Cp} 5.3 (S, 5H) und 5.03 (S, 5H), H_{Ph} 7.54–7.20 ppm (M, 5H). ^{31}P -NMR (Methylenchlorid- d_2 , 293K, relativ TMP extern $\delta = 139$ ppm): -144.5 ppm (H, $J(\text{P}-\text{F})$ 710 Hz). IR-Spektrum (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ in cm^{-1} 2045w, 2032w, 2001vs und 1977s.

Aufnahme und Auswertung der Elektronenspektren

Sämtliche Arbeiten wurden in ausgeheizten Geräten unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Der eingewogene Komplex wurde in frisch destilliertem Solvens gelöst, und die Probelösung in die Messküvette-Typ Helma 110 suprasil, Schichtdicke 0.2 cm eingebracht. Die Messung erfolgte in einem stickstoffgekühlten Tieftemperaturblock, Typ Dn-1704 der Firma Oxford Instruments, der in ein Perkin-Elmer Lambda-9 Spektrometer eingesetzt wurde. Angeschlossen waren ein Tieftemperaturkontroller ITC-4 (Oxford Instruments) und die Datenstation PC-7300 (Perkin-Elmer), die der Spektrenauswertung diente. Zur Auswertung wurden in allen vier Messreihen verschiedener Konzentration jeweils das Tieftemperaturspektrum bei 178 K als Reinkomponentenspektrum von **1B** und das Raumtemperaturspektrum, dessen Zusammensetzung über Differenzbildung ermittelt wurde (Programm "Diff." Perkin-Elmer), als Standards eingesetzt. Die weiteren Berechnungen erfolgten mit Hilfe eines quantitativen Analysenprogramms ("Quant Rev. F" Perkin-Elmer), in dem Gemischspektren über die Linearkombination vorgegebener Standardspektren dargestellt und entsprechend in ihrer Zusammensetzung analysiert werden. Die erhaltenen Prozentzahlen liefern für die Reaktion $\mathbf{1B} \rightleftharpoons \mathbf{1A}$ direkt nach $K(T) = [\mathbf{1A}]/[\mathbf{1B}]$ die für die jeweilige Temperatur charakteristische Gleichgewichtskonstante K . Die resultierende Arrheniusauftragung wurde nach der "Methode der kleinsten Fehlerquadrate" durchgeführt.

Dank

Unser ganz besonderer Dank gilt Frau Scholz, die mit viel Geduld die Abbildungen zeichnete. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406.
- 2 H. Braunwarth und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 698.
- 3 J.C.T.R. Burckett-St. Laurent, M.R. Caira, R.B. English, R.J. Haines und L.R. Nassimbeni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1077.
- 4 G. Huttner, S. Schuler, L. Zsolnai, M. Gottlieb, H. Braunwarth und M. Minelli, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) C4.
- 5 (a) G. Huttner, H.D.-Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 705; (b) H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 574.
- 6 G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 434.
- 7 R.B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 21 (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 781.
- 8 R. Huisgen, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 572.
- 9 H. Günther, *NMR Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- 10 U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteger und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 357.
- 11 A.H. Cowley, N.C. Norman und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6844.
- 12 J. Schneider, M. Minelli und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 75.
- 13 K. Knoll und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 95 (1987) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 743.
- 14 R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- 15 A. Winter, G. Huttner, M. Gottlieb und I. Jibril, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 317.
- 16 K. Evertz und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 143.