

Journal of Organometallic Chemistry, 414 (1991) 89–96
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21497

$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{10}(\text{PR})_2(\mu_2\text{-COEt})]^\cdot$: Funktionalisierung der CO-Gruppe eines anionischen Radikal-Clusters

Tiecheng Feng, Patrizia Lau, Wolfgang Imhof und Gottfried Huttner ^{*}

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 W-6900 Heidelberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 22. Oktober 1990)

Abstract

The clusters $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{PR})_2$ (**1**) are reduced by PhLi to produce radical anions which react with Et_3OBF_4 to give neutral radical clusters $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{10}(\text{PR})_2(\mu\text{-COEt})]^\cdot$ (**2**) in which a CO group of the starting compounds is alkylated to yield a $\mu_2\text{-COEt}$ ligand. Structure analysis of **2a** ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$) demonstrates that the framework geometry of **2** is almost identical to the one observed for **1**: the additional electron present in **2** as compared to **1** occupies an essentially non bonding cluster orbital. The results are further substantiated by electrochemical investigations and EPR spectroscopy.

Zusammenfassung

Die Cluster $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{PR})_2$ (**1**) werden durch PhLi zu Radikal-Anionen reduziert, die mit Et_3OBF_4 zu neutralen radikalischen Clustern $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{10}(\text{PR})_2(\mu\text{-COEt})]^\cdot$ (**2**) reagieren, in denen eine CO-Gruppe der Edukte zum $\mu\text{-COEt}$ -Liganden alkyliert ist. Die Strukturanalyse von **2a** ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$) zeigt, daß die Gerüstgeometrie von **2** sich kaum von der von **1** unterscheidet: das in **2** gegenüber **1** zusätzlich vorhandene Elektron besetzt ein im wesentlichen nichtbindendes Cluster-Orbital. Die Ergebnisse werden durch elektrochemische Untersuchungen und EPR-Spektroskopie zusätzlich untermauert.

Einleitung

Die vierkernigen "ungesättigten" Cluster $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{PR})_2$ (**1**) [1,2] lassen sich, wie Vahrenkamp et al. gezeigt haben, reversibel in zwei Einelektronenschritten reduzieren [3]. Die Monoanionen $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{PR})_2]^-$ hatten sich als Cobaltoceniumsalze auch in Substanz erhalten lassen [3]. Kristalle, die eine Strukturbestimmung ermöglicht hätten, waren jedoch nicht erhalten worden.

Bei Untersuchungen zur Reaktivität carben-funktionalisierter Cluster [4] haben wir nun beobachtet, daß die Verbindungen **1** ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$ (**1a**), Ph (**1b**)) unter den Bedingungen der Fischer-Carbonylsynthese durch Phenyllithium zu Radikal-Anionen reduziert werden, die sich mit Et_3OBF_4 zu den neutralen Radikal-Clustern $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{10}(\text{PR})_2(\mu\text{-COEt})]^\cdot$ (**2**) ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$ (**2a**), Ph (**2b**)) umsetzen.

Wir berichten hier über Synthese, Spektroskopie und Struktur der Cluster **2**.

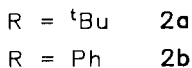
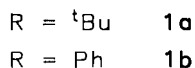
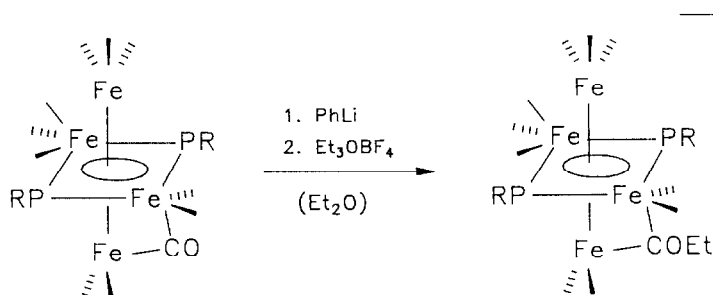
Diskussion

Die Cluster $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{PR})_2$ (**1**) reagieren in Diethylether mit einem Überschuß Phenyllithium zu anionischen Komplexen, die mit Triethyloxoniumtetrafluorborat in die neutralen Radikal-Cluster **2** umgewandelt werden (Schema 1). Die bei der Bildung von **2** beobachtete Alkylierung der CO-Gruppe eines anionischen Intermediats entspricht dem Reaktionsmuster der Protonierung anionischer Carbonylmetallcluster [5].

Die anionischen Primärprodukte sind Radikale (EPR) und entsprechen in ihren spektroskopischen Daten den Radikalanionen $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{PR})_2]^{-\bullet}$ [3]. Die Produkte **2** lösen sich mit rotbrauner Farbe auch in unpolaren organischen Solventien. Der Bau der Verbindungen **2** wurde am Beispiel von **2a** durch eine Einkristallstrukturanalyse belegt [6*].

Die Gerüststruktur (Fig. 1) entspricht mit zwei μ_4 -PR-Bausteinen der idealisiert oktaedrischen Clustergeometrie der Edukte **1** [1]. Anstelle der μ_2 -CO-Gruppe von **1a** enthält **2a** einen μ_2 -COEt-Baustein. Die vom Brückenliganden besetzte Fe-Fe-Bindung (248.2 pm) ist deutlich kürzer als die übrigen drei bindenden Fe-Fe-Abstände (266.8–272.2 pm, siehe Tab. 1). Dasselbe Abstandsmuster findet man in den Edukten **1** [1], in denen die carbonylverbrückte Fe-Fe-Bindung deutlich kürzer ist als die übrigen bindenden Fe-Fe-Abstände (244 gegenüber 269 pm in $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{PR})_2$, R = *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ [1]). Auch die Fe-P-Abstände sind kaum von denen in den Edukten **1** verschieden [1]. Der C-O-Abstand der Brückencarbonylgruppe in **1** (117 pm [1]) ist durch die Addition der Ethylgruppe in **2a** auf 130.9 pm aufgeweitet.

Das verbrückende C-Atom des EtOC-Liganden (C21) liegt mit seinen drei nächsten Nachbarn in einer Ebene. In dieser Ebene liegt auch das Atom C22 am Sauerstoff O21 (maximale Abweichung von dieser Ebene: 21 pm (C22)); die beobachtete Anordnung entspricht einer π -Wechselwirkung zwischen C21 und O21, welche sich auch im entsprechenden C-O-Abstand andeutet (s.o.).



Schema 1.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

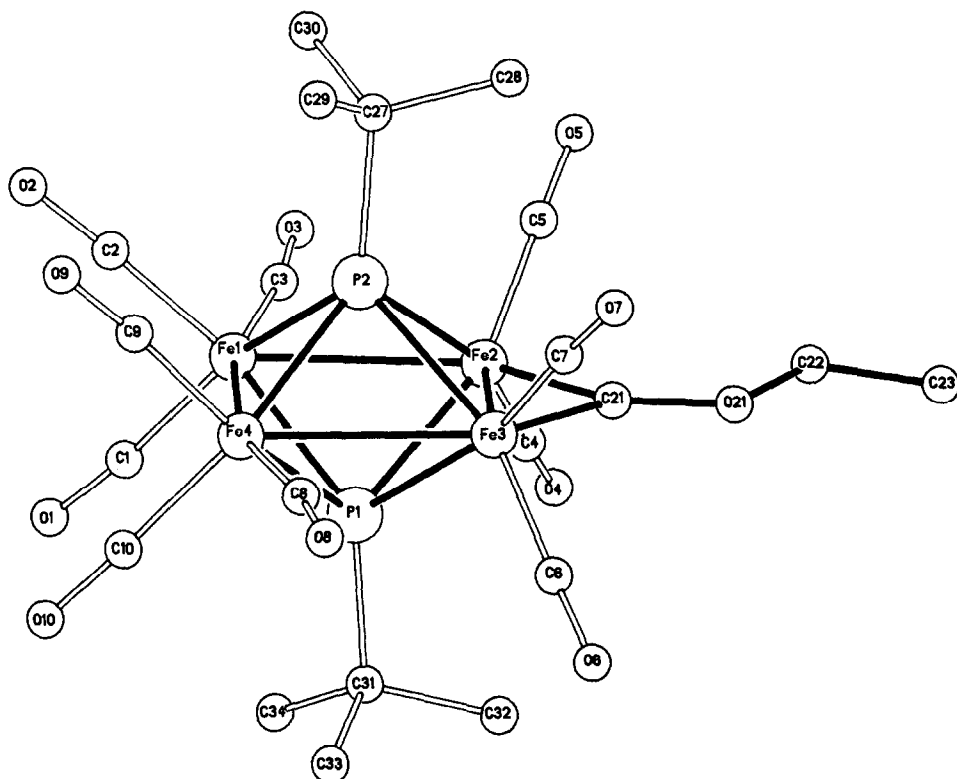


Fig. 1. Struktur von **2a** im Kristall [6*].

Tabelle 1

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) von **2a** (in Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle)

Fe1–Fe2	270.5(2)	Fe4–P1	226.8(2)
Fe2–Fe3	248.2(2)	Fe4–P2	228.4(2)
Fe3–Fe4	272.7(2)	Fe2–C21	181.4(7)
Fe4–Fe1	266.8(2)	Fe3–C21	181.5(7)
Fe1–P1	229.7(2)	C21–O21	130.9(8)
Fe1–P2	228.9(2)	P1–C31	189.3(7)
Fe2–P1	230.3(2)	P2–C27	190.1(8)
Fe3–P1	229.8(2)	P1 \cdots P2	265
Fe2–P2	229.4(2)		
Fe2–Fe1–Fe4	88.3(1)	Fe1–P2–Fe2	72.0(1)
Fe1–Fe2–Fe3	92.2(1)	Fe2–P2–Fe3	65.2(1)
Fe2–Fe3–Fe4	91.7(2)	Fe2–C21–Fe3	86.3(3)
Fe1–Fe4–Fe3	87.8(1)	Fe2–C21–O21	141.7(5)
Fe1–P1–Fe2	72.0(1)	Fe3–C21–O21	131.9(5)
Fe2–P1–Fe3	65.2(1)		

Torsionswinkel Fe2–C21–O21–C22 2.3

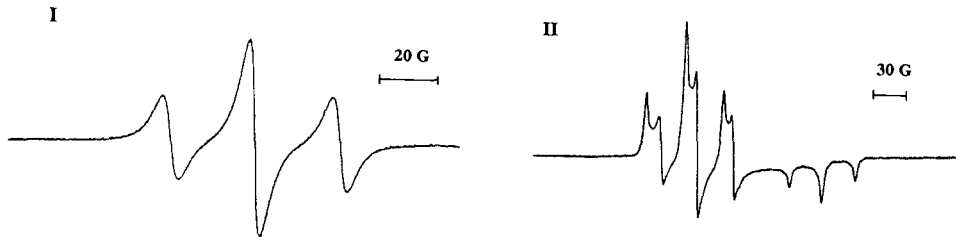


Fig. 2. EPR-Spektren von **2b** bei 298 (I) und 113 K (II) in Toluol; Frequenz 9.05 GHz.

Die Ähnlichkeit der vergleichbaren geometrischen Parameter von **1** und **2** deutet an, daß das ungepaarte Elektron, das in **2** gegenüber **1** zusätzlich vorhanden ist, in einem im wesentlichen nichtbindenden Orbital des Clusters Platz findet. Die Besetzung dieses Orbitals mit einem Elektron hat offenbar wenig Einfluß auf die Stabilität des Gesamtsystems; dies entspricht der Beobachtung, daß dieses Orbital in $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-PR})_2$ [1] auch mit zwei Elektronen besetzt werden kann. In einem vereinfachten Orbitalmodell, das die Ergebnisse von EHT-Rechnungen qualitativ richtig wiedergibt, kann dieses nichtbindende Orbital als Linearkombination von *d*-Orbitalen der dem Fe_2P_2 -Ring aufgesetzten Kappen erkannt werden [7]. Seine Besetzung sollte den Cluster kaum destabilisieren [7].

Von **2a** können sowohl NMR- als auch EPR-Spektren erhalten werden. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man für die *t*-Butylgruppen ein breites Signal bei -5.7 ppm mit einer Halbwertsbreite von etwa 600 Hz. Ebenfalls breit erscheint bei $+4.6$ ppm das Signal für die Methylenprotonen der Ethoxygruppe (Halbwertsbreite ca. 300 Hz); relativ scharf ist das Signal der Methylprotonen des Ethoxyrestes bei $+0.86$ ppm (Halbwertsbreite 100 Hz).

Aus der Tatsache, daß ^1H -NMR-Signale für alle organischen Gruppen beobachtet werden, kann man schließen, daß weder der Ethoxyrest noch die *t*-Butylgruppen radikalische Zentren sind.

Die EPR-Spektren zeigen für beide Komplexe **2** in Lösung ein wohlaufgelöstes Triplett mit einer Phosphorkopplung von 28 (**2a**, $g = 2.0370$) bzw. 30 G (**2b**, $g = 2.0389$, Fig. 2). Im Glasspektrum (Toluol) zeigt das Spektrum von **2b** die orthorhombische Symmetrie des g -Tensors an (Fig. 2): $g_1 = 2.0670$ ($a = 35$ G), $g_2 = 2.0590$ ($a = 32$ G) und $g_3 = 1.9905$ ($a = 28$ G).

Für **2a** ist g_1 ungefähr gleich g_2 , man beobachtet dementsprechend zwei Triplettts ($g_{1,2} = 2.063$ ($a = 31$ G), $g_3 = 1.9973$ ($a = 26$ G)). Sowohl die g -Werte als auch die Kopplungskonstanten sind für die Verbindungen **2** von der gleichen Größenordnung wie für die zu ihnen isoelektronischen Radikal-Anionen $\mathbf{1}^{\cdot-}$ [3].

Auch im Redoxverhalten entsprechen die Verbindungen **2** den Anionen $\mathbf{1}^{\cdot-}$, die in Einelektronenschritten sowohl reversibel reduziert, als auch oxidiert werden können [3]. Die Redoxpotentiale von **2a** und **2b** unterscheiden sich nur wenig (Tab. 2). Die Elektronenübergänge sind reversibel (Fig. 3, Tab. 2). Die beobachtete Peakseparation (siehe ΔE -Werte in Tab. 2) ist zwar absolut gesehen groß, entspricht jedoch dem Wert, den man unter den gleichen Bedingungen für das reversible Redoxpaar Fc/Fc^+ beobachtet (Tab. 2).

Lösungen von **2a** zersetzen sich ebenso wie Lösungen von **2b** bei längerem Stehen bei 20°C unter Rückbildung der Edukte **1**. Es wurde nicht analysiert, welche

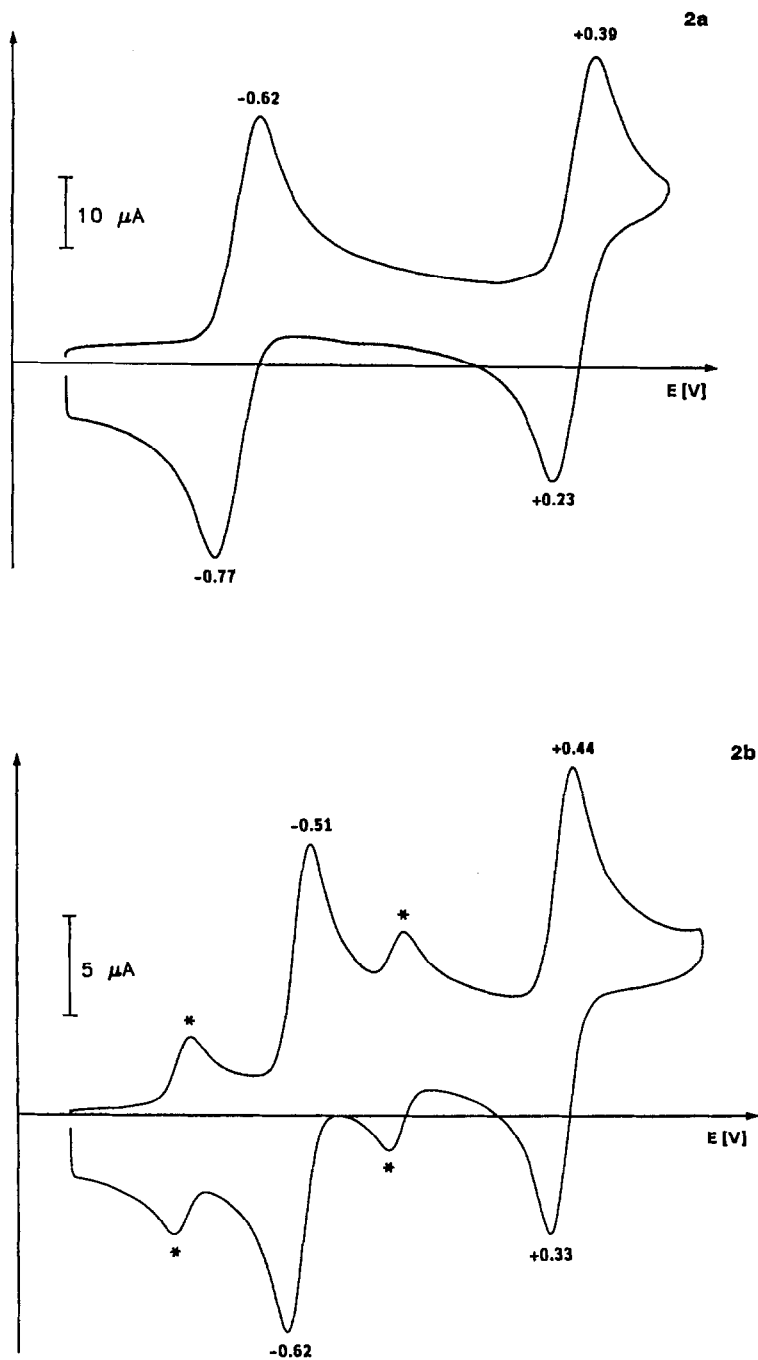


Fig. 3. Cyclische Voltammogramme der Verbindungen 2a und 2b in 0.1 molarer $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung. Spannungsvorschubgeschwindigkeit 200 mV/s, Arbeitselektrode: Glassy Carbon, Referenzelektrode: gesättigte Kalomelektrode. (Daß sich 2b stets unter Bildung von 1b zersetzt, zeigen die mit * gekennzeichneten Signale, die 1b zugehören.)

Tabelle 2

Cyclovoltammetrische Daten von **2a** und **2b** (unter den experimentellen Bedingungen zeigt das reversible Redoxpaar Fc/Fc^+ die angegebenen $E_{1/2}$ - (V) und ΔE -Werte (mV). Alle Potentialangaben gegen SCE, Bedingungen siehe Legende zu Fig. 3)

	Oxidation		Reduktion		Ferrocen	
	$E_{1/2}$	ΔE	$E_{1/2}$	ΔE	$E_{1/2}$	ΔE
2a	+0.31	150	-0.69	160	+0.43	190
2b	+0.38	110	-0.57	110	+0.40	180

Umwandlung die bei der Zersetzung formal abgespaltene Ethylgruppe aus **2** erfährt. Die Rückbildung von **1** aus **2** wird durch Licht beschleunigt und **2b** ist bezüglich dieser Umwandlung so labil, daß seine durch Chromatographie aufgearbeiteten Lösungen stets geringe Mengen von **1b** enthalten. Im Cyclovoltammogramm von **2b** erkennt man die Verunreinigung durch **1b** anhand der entsprechenden Signale bei $E_{1/2} = -0.21 \text{ V}$ ($\Delta E = 70 \text{ mV}$) und $E_{1/2} = -0.99 \text{ V}$ ($\Delta E = 70 \text{ mV}$) (in Fig. 3 mit * gekennzeichnet). Die im weiteren Sinne isoelektronischen Verbindungspaare $\mathbf{1}/\mathbf{2}^+$, $\mathbf{1}^-/\mathbf{2}^-$ und $\mathbf{1}^{2-}/\mathbf{2}^-$ unterscheiden sich jeweils um eine nach außen wirksame Ladung; die Abfolge der Potentiale zwischen den isoelektronischen Paaren entspricht der Vorstellung, daß von zwei isoelektronischen Verbindungen diejenige mit der größeren negativen Ladung schwerer zu reduzieren sein sollte.

Experimenteller Teil

All Arbeiten wurden unter N_2 als Schutzgas in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (J.T. Baker, Korngröße 0.05–0.2 mm), silanisierte Kieselgel (Merck, Korngröße 0.063–0.2 mm) und Kieselgur (Erg. B.6., Riedel de Haen) wurde am Hochvakuum von Sauerstoff befreit und unter N_2 aufbewahrt. Das zur Synthese eingesetzte Phenyllithium ist im Handel erhältlich.

ESR-Spektren: Varian E3 EPR-Spektrometer. IR-Spektren: Perkin–Elmer 983 G; CaF_2 -Küvetten. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker AC 200 (Standard: TMS intern). Massenspektren: Finnigan MAT 8230, SS 300 Datensystem, Direkteinlaßsystem, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200°C . CHN-Analysen: Heraeus-CHN-Automat. Cyclische Voltammetrie: Elektrolytgefäß Metrohm, Potentiostat Princeton Applied Research Modell 273, Gegenelektrode: Pt-Draht (\varnothing 0.3 mm), Arbeitselektrode: Scheibenelektrode Glassy Carbon (\varnothing 3 mm), Metrohm Typ RDE 628, Referenzelektrode: SCE Typ Radiometer K 401.

Verwendete Abkürzungen: IR: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach; Ph = Phenyl, ^tBu = tertiär-Butyl, Et = Ethyl, Fc = Ferrocen, SCE = gesättigte Kalomelektrode; $E_{1/2}$ = polarographisches Halbstufenpotential, $\Delta E = E_p^{\text{Ox}} - E_p^{\text{Red}}$, E_p = anodisches bzw. kathodisches Spitzenpotential.

2a: 200 mg **1a** (hergestellt nach Lit. [1]) (0.28 mmol) werden in 200 ml Diethylether gelöst und bei 0°C mit drei Moläquivalenten PhLi (0.84 mmol) versetzt. Anschließend läßt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 1.5 h nach, wobei ein Farbumschlag von rotbraun nach dunkelbraun zu

Tabelle 3

Massenspektroskopische Daten der Verbindungen **2a** und **2b**(rel. Intensität in %)

Ion	2a	2b
M^+	737(15)	776(4)
$M^+ - \text{CO}$	709(18)	748(5)
$M^+ - 2\text{CO}$	681(17)	720(12)
$M^+ - 3\text{CO}$	653(18)	692(29)
$M^+ - 4\text{CO}$	625(24)	664(5)
$M^+ - 5\text{CO}$	597(22)	636(42)
$M^+ - 6\text{CO}$	569(22)	608(77)
$M^+ - 7\text{CO}$	541(15)	580(51)
$M^+ - 8\text{CO}$	513(25)	552(28)
$M^+ - 9\text{CO}$	485(23)	524(52)
$M^+ - 10\text{CO}$	457(12)	496(60)
$\text{Fe}_4(\text{PR})\text{CO}^+$	340(16)	360(11)
$\text{Fe}_4(\text{P})\text{CO}^+$	283(26)	283(13)
$\text{Fe}_2(\text{PR})\text{CO}^+$	228(43)	248(14)
COEt^+	57(21)	57(23)

beobachten ist. Zu dieser Lösung werden bei 0°C unter Rühren 0.5 g Et_3OBF_4 (hergestellt nach Lit. [8]) (2.63 mmol) zugegeben. Unter Lichtausschluß läßt man noch 6 min im Ultraschallbad rühren. Danach wird die Lösung bei -30°C über 5 cm Kieselgur filtriert (G3-Fritte) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Kristallisation aus n-Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1) bei -80°C liefert 150 mg **2a** (72% bezogen auf **1a**).

IR (n-Pentan) $\nu(\text{CO})$: 2052w, 2008vs, 1998s, 1986m, 1980m, 1962w cm^{-1} ; Smp. 128°C (Zers., nicht korrigiert). $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_{11}\text{P}_2\text{Fe}_4$ (736.74). Analyse (Gef. (ber.) (%)): C, 34.22 (34.24); H, 3.10 (3.15). Massenspektrum siehe Tab. 3.

2b: 200 mg **1b** (hergestellt nach Lit. [1]) (0.27 mmol) werden in 200 ml Diethylether gelöst und wie bei **2a** beschrieben mit 0.80 mmol PhLi versetzt. Nach Zugabe von 0.5 g Et_3OBF_4 (2.63 mmol) und Rühren im Ultraschallbad (Reaktionsbedingungen analog **2a**) werden zu der Lösung 5 g silanisierter Kieselgel zugegeben, dann wird das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit des beladenen Trägermaterials abgezogen. Chromatographie über Kieselgel (-30°C , Säulendimension 45×2 cm) liefert mit n-Pentan eine gelbe Zone ($\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PPh})_2$ [9]), mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1) eine orange Zone ($\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\text{PPh})_2$ [1]) und mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (5/1) eine rotbraune Zone von **2b**. Kristallisation aus n-Pentan/Toluol (1/1) bei -30°C liefert 80 mg **2b** (38% bezogen auf **1b**).

IR (n-Pentan) $\nu(\text{CO})$: 2059w, 2008vs, 2002s, 1988m, 1972m, 1956w cm^{-1} .

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) unterstützt. Wir danken Herrn D. Hu für die Aufnahme der EPR-Spektren, Herrn D. Günauer für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme sowie Frau Weiss für die Durchführung der Elementaranalyse. Frau S. Fiedler und Herrn St. Pitter danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur und Bemerkungen

- 1 (a) H. Vahrenkamp und D. Wolters, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) C17; (b) H. Vahrenkamp, E.J. Wucherer und D. Wolters, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1219.
- 2 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23.
- 3 J.T. Jaeger, J.S. Field, D. Collison, G.P. Speck, B.M. Peake, J. Hähnle und H. Vahrenkamp, *Organometallics*, 7 (1988) 1753.
- 4 D. Buchholz, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) 97.
- 5 (a) K.H. Whitmire und D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6754; (b) H.A. Hodali, D.F. Shriver und C.A. Ammlung, *ibid.*, 100 (1978) 5239; (c) J.B. Keister, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) C36.
- 6 **2a**: $C_{21}H_{23}O_{11}P_2Fe_4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 8$, a 1328.7(7), b 2075(1), c 2067(1) pm. β 91.63(5)°, V 5697(6) $\times 10^6$ pm³, T 298 K, 10646 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.0^\circ < 2\theta < 52^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.2 < \dot{\omega} < 29.3$, $R_1 = 5.15$, $R_2 = 4.07\%$. Messung auf Nicolet (Syntex) P3-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL-PLUS (s.u.).
 Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54939, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 SHELXTL-PLUS: G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1988.
- 7 B. Eber, D. Buchholz, G. Huttner, Th. Fässler, W. Imhof, M. Fritz, J.C. Jochims, J.C. Daran und Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, 401 (1991) 49.
- 8 H. Meerwein, in H.E. Baumgarten (Hrsg.), *Organic Syntheses*, Wiley, New York, 1973, Bd. 5, S. 1080.
- 9 P.M. Treichel, W.K. Dean und W.M. Douglas, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1609.