

CYCLOPENTADIENYLEISEN-KOMPLEXE MIT REER-LIGANDEN (E = S, Se, Te); SYNTHESE UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

NORBERT KUHN und HANS SCHUMANN

Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Bismarckstr. 90, D 4100 Duisburg 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. November 1984)

Summary

The cations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{REER})]^+$ (II–IV; E = S, Se, Te; R = CH_3 , n- C_4H_9 , t- C_4H_9 , C_6H_5) and $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-REER})]^{2+}$ (V; E = S, Se, Te; R = C_6H_5) are prepared by treatment of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{THF})]\text{BF}_4$ (I) with REER ligands. The spectroscopic data indicate the absence of π -bonding in the coordinated REER ligand (R = CH_3). Unlike the corresponding disulfide complex, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{RSeSeR})]\text{BF}_4$ (IIIb; R = C_6H_5) shows a dynamic process, which is interpreted as a 1,2-shift. On the other hand, in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{RTeTeR})]\text{BF}_4$ (IVb; R = C_6H_5) no splitting of the phenyl group in the ^{13}C NMR spectrum is observed, even at 200 K.

Zusammenfassung

Die Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{REER})]^+$ (II–IV; E = S, Se, Te; R = CH_3 , n- C_4H_9 , t- C_4H_9 , C_6H_5) und $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-REER})]^{2+}$ (V; E = S, Se, Te; R = C_6H_5) werden durch Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{THF})]\text{BF}_4$ (I) mit den Liganden REER erhalten. Die spektroskopischen Daten liefern keinen Hinweis auf eine π -Bindungsverstärkung im koordinierten Liganden REER (R = CH_3). Im Gegensatz zum entsprechenden Sulfankomplex zeigt $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{RSeSeR})]\text{BF}_4$ (IIIb; R = C_6H_5) einen dynamischen Prozess, der als 1,2-Verschiebung gedeutet wird. Hingegen wird bei $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{RTeTeR})]\text{BF}_4$ (IVb; R = C_6H_5) im ^{13}C -NMR-Spektrum selbst bei 200 K keine entsprechende Aufspaltung der R zugehörigen Signale beobachtet.

Einleitung

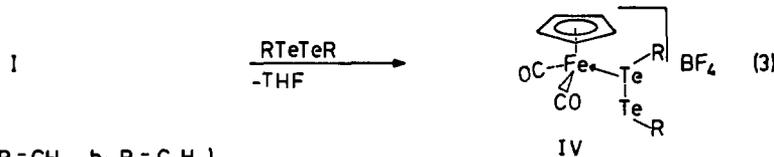
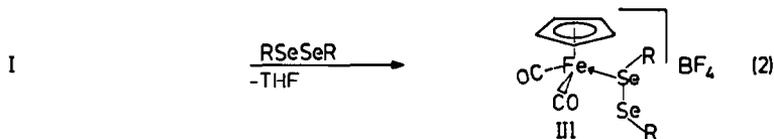
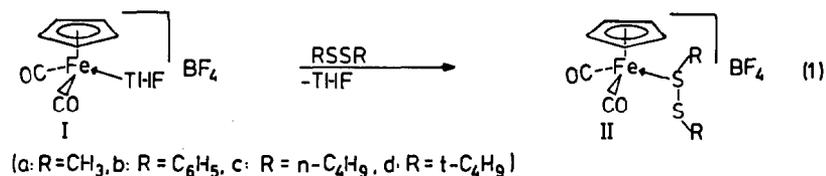
Metallkomplexe mit Donorliganden der VI. Hauptgruppe (S, Se, Te) haben in den letzten Jahren steigendes Interesse gefunden [1,2]. Innerhalb dieser Substanzklasse bilden Verbindungen der Liganden REER allerdings nur eine vergleichsweise kleine Gruppe, die mehrheitlich Disulfan-Komplexe enthält [3–14,17]. Erst in jüngerer

ster Zeit sind vereinzelt auch Komplexe mit Diselenid- und Ditellurid-Liganden beschrieben worden [10–20].

Wir haben kürzlich die Eigenschaften der Komplexe $[C_5H_5Fe(CO)_n(ER_2)_{3-n}]BF_4$ ($n = 1, 2$; $E = S, Se, Te$) untersucht [21]. Angesichts der derzeit intensiven Diskussion über das dynamische Verhalten von Dichalkogenid-Liganden [10,11,14–16] sowie über die Bindungsverhältnisse im koordinierten Liganden REER [8,12,13,17] haben wir unsere Untersuchungen auf die Titelkomplexe ausgedehnt und berichten nachfolgend über unsere Ergebnisse*.

Synthese und Chemische Eigenschaften

Zur Synthese der Kationen $[C_5H_5Fe(CO)_2ER_2]^+$ ($E = S, Se, Te$) [21] hatte sich der von Reger beschriebene Tetrahydrofurankomplex $[C_5H_5Fe(CO)_2(THF)]BF_4$ (I) [22] als geeignet erwiesen. Es zeigte sich, dass die Kationen $[C_5H_5Fe(CO)_2(REER)]^+$ (II–IV) auf dem gleichen Weg ebenfalls problemlos zugänglich sind (Gleichungen 1–3).



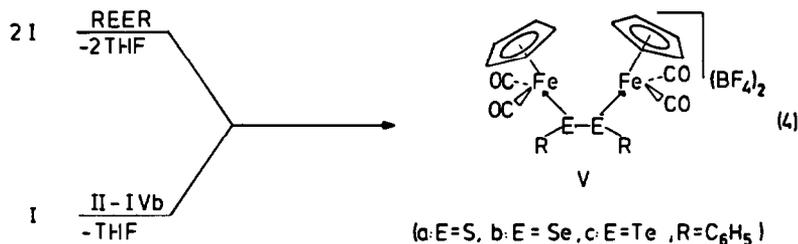
Hierbei nimmt die Bildungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge $Te > Se > S$ ab.

Mit den Komplexen IV werden nach unserer Kenntnis erstmals Ditellurid-Komplexe mit monofunktionaler Anbindung des Organotellur-Liganden beschrieben. Die einzählige Koordinierung von Diseleniden ist bislang nur in den Verbindungsklassen $M(CO)_5L$ ($M = Cr, Mo, W$) [14] und $[Ag_2L_4][AsF_6]_2$ [17] bekannt.

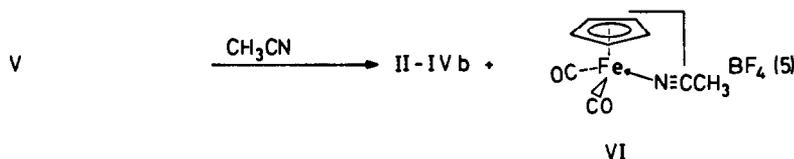
Die Komplexkationen II bis IV sind kurzzeitig luftstabil; in festem Zustand lassen sich jedoch nur die phenylhaltigen Verbindungen IIb bis IVb längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Die Kationen mit E-methylierten Liganden IIa bis IVa zersetzen sich in Substanz selbst bei $-30^\circ C$ im Verlauf weniger Tage unter Bildung unlöslicher, möglicherweise koordinationspolymerer Festkörper und sind auch in Lösung nur kurze Zeit stabil.

* Während der Durchführung unserer Arbeiten wurden von Treichel et al. einige Cyclopentadienyleisen-Komplexe mit Disulfan-Liganden hinsichtlich ihres Redox-Verhaltens beschrieben [9].

Die Umsetzung von I mit den Dichalkogeniden REER (E = S, Se, Te; R = C₆H₅) im Verhältnis 2/1 führt zu den Zweikernkomplexen V (Gl. 4). Diese Verbindungen sind auch ausgehend von I und IIb bis IVb erhältlich.



Vb und Vc stellen unseres Wissens nach die ersten Diselenid- bzw. Ditellurid- verbrückten metallorganischen Zweikernkomplexe ohne zusätzliche Verbrückung der Koordinationszentren dar. Gegenüber den von Calderazzo und Abel gefundenen Verbindungen der Typen (Re(CO)₃X)₂(μ-REER) [8,12,13,18] und (Pt(CH₃)₃-X)₂(μ-REER) [10,15,16] macht sich das Fehlen dieser Stabilisierung in einer offenbar drastisch reduzierten kinetischen Beständigkeit bemerkbar. So erfolgt in Acetonitril innerhalb weniger Minuten Zersetzung gem. Gl. 5*.



Die hierbei auftretende Stabilitätsabfolge entspricht den von uns in der Substanzklasse [C₅H₅Fe(CO)₂ER₂]₂BF₄ (E = S, Se, Te) beobachteten Verhältnissen [21] und wurde ähnlich auch für den Komplextyp (M(CO)₃X)₂(μ-REER) (M = Mn, Re; E = S, Se, Te; R = C₆H₅) gefunden [12,13]. In beiden Fällen wird die geringere Stabilität der ME-Bindung des leichteren Donorelements mit dem geringen Rückbindungsanteil (M → E)_π begründet. Auf die Bedeutung der Wechselwirkung (E → E)_π wollen wir im nächsten Abschnitt eingehen.

Spektroskopische Daten

In einer vorangegangenen Veröffentlichung hatten wir für die Substanzklasse [C₅H₅Fe(CO)₂ER₂]₂BF₄ (E = S, Se, Te) aus spektroskopischen Daten auf eine in der Abfolge S < Se < Te steigende Elektronendichte am Koordinationszentrum geschlossen [21]. Die in Tabelle 1 aufgeführten Daten zeigen diesen Trend auch für die Titelkomplexe II bis IV**. Hingegen bestätigt sich die für den Verbindungstyp [C₅H₅Fe(CO)₂ER₂]⁺ gefundene [21] und in dieser Form erstmals von Tolman bei den Komplexen Ni(CO)₃PR₃ [23] beobachtete Abfolge der Substituenten R bezüglich ihres Donoreffekts nicht lückenlos. Die Substanzklasse II zeigt bei Betrachtung der einzelnen spektroskopischen Parameter (Tab. 1) keinen einheitlichen Trend; bei den

* τ_{1/2} (Va, Vb, Vc); ca. 10, 15, 45 min. ¹³C-NMR-Spektrum (VI): δ(C₅H₅) 88.5 ppm; ¹H-NMR-Spektrum (VI): δ(C₅H₅) 5.18 ppm.

** Für IIIb und IVb erscheint wegen der im nachfolgenden Kapitel zu besprechenden dynamischen Prozesse hier nur die Verwendung der IR-Daten statthaft.

TABELLE 1
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE II-V

Verbindung	IR ^a ($\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}))	¹ H-NMR ^b (δ (ppm); J in Hz)	¹³ C-NMR ^c (δ (ppm); J in Hz)
IIa	2071,2025	CH ₃ : 2.80(s), 2.98(s,k); C ₅ H ₅ : 5.78(s)	CH ₃ : 22.63; 32.37(k); C ₅ H ₅ : 87.97; CO: 208.25
IIb	2065,2025	<i>o</i> -H: 7.52(m); <i>m</i> -H: 7.35–7.42 (m); <i>p</i> -H: 7.64(m); C ₅ H ₅ : 5.44 (s)	C(1): 131.84; 133.09(k); <i>o</i> -C: 130.35; 134.88(k); <i>m</i> -C: 128.66; 130.94(k); <i>p</i> -C: 132.23; 132.41(k)C ₅ H ₅ : 88.15; CO: 209.05
IIc	2047,2031	CH ₃ : 0.98(m); CH ₂ : 1.66(m), CH ₂ S: 3.10(m); C ₅ H ₅ : 5.73(s)	CH ₃ : 13.70; 13.89(k); CH ₃ CH ₂ : 21.96; 22.02(k); CH ₂ CH ₂ S: 30.95; 32.14(k); CH ₂ S: 40.36; 50.33(k)C ₅ H ₅ : 88.87; CO: 209.49
IIId	2069,2026	CH ₃ : 1.50(s); C ₅ H ₅ : 5.73(s)	CH ₃ : 28.87; 30.75(k); qua.C: 52.64; 59.48(k); C ₅ H ₅ : 89.06; CO: nicht lokalisiert
IIIa	2065,2018	CH ₃ : 2.90; 3.04(k); $J(\text{SeH})$ 6) C ₅ H ₅ : 5.73(s)	CH ₃ : 15.67; 21.05(k); C ₅ H ₅ : 88.53; CO: 210.76
IIIb	2063,2013	<i>o</i> -H: 7.68(m,k); 7.82(m); <i>m</i> -H: 7.39(m,k); 7.54(m); <i>p</i> -H: 7.48 (m,k); 7.54(m); C ₅ H ₅ : 5.75(s)	siehe Tabelle 4
IVa	2042,2010	CH ₃ : 2.82; 2.89(k); C ₅ H ₅ : 5.60	CH ₃ : –2.77(k); –9.10; C ₅ H ₅ : 87.36; CO: nicht lokalisiert
IVb	2049,2010	<i>o</i> -H: 7.82(m); <i>m</i> -H: 7.50(m); <i>p</i> -H: 7.28(m); C ₅ H ₅ : 5.72(s)	C(1): 112.66; <i>o</i> -C: 141.49; <i>m</i> -C: 130.86; <i>p</i> -C: 131.37; C ₅ H ₅ : 87.80; CO: 210.77
Va	2066,2024	C ₆ H ₅ : 7.47–7.57(m); C ₅ H ₅ : 5.50(s) ^d	C ₅ H ₅ : 89.30 ^e
Vb	2061,2017	C ₆ H ₅ : 7.41(m); 7.63(m); C ₅ H ₅ : 5.29(s) ^d	C ₅ H ₅ : 88.59 ^e
Vc	2041,2005	C ₆ H ₅ : 7.84(m); 7.72(m); 7.59 (m); C ₅ H ₅ : 5.20(s) ^d	C ₅ H ₅ : 87.77 ^e

^a Perkin–Elmer 397; vermessen als CH₂Cl₂-Film zwischen KBr-Platten; Reproduzierbarkeit: $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu > 2000 \text{ cm}^{-1}$); $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu < 2000 \text{ cm}^{-1}$). ^b Bruker WP 80 WG SY (80 MHz) und Bruker WH 270 (270 MHz); Lösungsmittel CD₂Cl₂ (IIb) und (CD₃)₂CO. ^c Varian XL-100 FT (25.2 MHz) und Bruker WM 300 (75.5 MHz); Lösungsmittel CD₂Cl₂ (IIa, IIb) und (CD₃)₂CO. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit den Daten der freien Liganden bzw. bei den Komplexen IIb, IIIb und IVb durch DEPT- [31] bzw. JmSE-Experimente [32]. ^d Bruker WP 80 (80 MHz); Lösungsmittel CD₃CN; Messtemperatur 253 K. ^e Varian XL-100 FT (25.2 MHz); Lösungsmittel CD₃CN; Messtemperatur 253 K; Aufgrund der starken Zersetzung der Proben konnten die Phenylsignale nicht eindeutig zugeordnet werden. Die CO-Gruppen konnten nicht lokalisiert werden.

tellurhaltigen Komplexen IV scheint das IR-Spektrum dem Liganden C₆H₅TeTeC₆H₅ den vergleichsweise stärkeren Donorcharakter zuzuweisen.

Der Übergang von der Substanzklasse [C₅H₅Fe(CO)₂ER₂]⁺ zu den Titelkomplexen [C₅H₅Fe(CO)₂(REER)]⁺ ist gleichbedeutend mit dem Austausch eines Substituenten R am Donoratom E gegen eine Gruppe ER. Ein direkter Vergleich spektroskopischer Daten der Komplexe ([21] und Tabelle 1) * ergibt bei

* Zum Vergleich sind in Tabelle 2 die NMR-Daten der unkoordinierten Liganden REER angegeben.

TABELLE 2

NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER NICHT-KOMPLEXIERTEN LIGANDEN

Ligand	$^1\text{H-NMR}^a$ (δ (ppm); J in Hz)	$^{13}\text{C-NMR}^b$ (δ (ppm); J in Hz)
$\text{S}_2(\text{CH}_3)_2$	CH_3 : 2.39(s)	CH_3 : 21.49(q; $J(\text{CH})$ 140.2)
$\text{S}_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$	CH_3 : 0.94(m); CH_2 : 1.51(m); CH_2S : 2.63(m)	
$\text{S}_2(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$	CH_3 : 2.22(s)	
$\text{S}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2^c$	$o\text{-H}$: 7.49(m); $m\text{-} + p\text{-H}$: 7.25(m)	$\text{C}(1)$: 136.98; $o\text{-C}$: 128.96; $m\text{-C}$: 127.45; $p\text{-C}$: 127.06
$\text{Se}_2(\text{CH}_3)_2$	CH_3 : 2.46(s; $J(\text{SeH})$ 10.5)	CH_3 : 10.36(q; $J(\text{CH})$ 142.9; $J(\text{SeC})$ 73.2)
$\text{Se}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2^c$	$o\text{-H}$: 7.64(m); $m\text{-} + p\text{-H}$: 7.30(m)	$\text{C}(1)$: 130.91; $o\text{-C}$: 131.49; $m\text{-C}$: 129.11; $p\text{-C}$: 127.65
$\text{Te}_2(\text{CH}_3)_2$	CH_3 : 2.65(s; $J(\text{TeH})$ 24)	CH_3 : -20.67 (q; $J(\text{CH})$ 144.0; $J(\text{TeC})$ 181.3)
$\text{Te}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2^c$	$o\text{-H}$: 7.78(m); $m\text{-} + p\text{-H}$: 7.18(m)	$\text{C}(1)$: 107.93; $o\text{-C}$: 137.60; $m\text{-C}$: 129.23; $p\text{-C}$: 128.02

^a JEOL PMX 60 Si (60 MHz) und Bruker WH 270 (270 MHz); Lösungsmittel CDCl_3 , ^b Bruker WP 80 WG SY (20.15 MHz) und Varian XL-100 FT (25.2 MHz); Lösungsmittel CDCl_3 , ^c Die getroffene Zuordnung der Signale sowie deren Lagen stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit bereits publizierten Daten [33] überein.

Vernachlässigung von $(\text{M} \rightarrow \text{E})_\pi$ -Bindungen [1] für die Liganden REER eine gegenüber ER_2 abgeschwächte Donorstärke. Dieses Resultat lässt sich argumentativ sowohl induktiv wie auch mesomer begründen. Wir haben deshalb den Einfluss der Bindung E-E auf die Koordinierung des Liganden REER untersucht.

Betrachtet man die in Tabelle 3 aufgelisteten Verschiebungen $\delta(\text{CH}_3)$ im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindungen ER_2 , REER, FpER_2^+ und FpREER^+ ($\text{Fp} = \text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$; $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), so ergibt sich bezüglich der Tieffeldverschiebung folgende Reihe: $\text{FpREER}^+ > \text{FpER}_2^+ > \text{FpREER}^+ > \text{REER} > \text{ER}_2$; $\text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ (Ausnahme: $\text{TeR}_2 > \text{RTeTeR}$).

Die hieraus resultierende Abfolge der Substituenten am Zentrum ER bezüglich ihres elektronenanziehenden Effekts – $\text{Fp}^+ > \text{FpER}^+ > \text{ER} > \text{R} > \text{NE}^*$ – entspricht gängigen Vorstellungen vom $-I$ -Effekt dieser Gruppen. Die Bedeutung einer π -Bindungsverstärkung koordinierter Dichalkogenide kann anhand bislang publizierter Daten nicht abschliessend beurteilt werden, jedoch scheint in jedem Fall eine Aufweitung der Bindung E-E durch Koordinierung zu erfolgen. In $\text{C}_6\text{H}_5\text{SSC}_6\text{H}_5$

TABELLE 3

 ^{13}C -NMR-VERSCHIEBUNGEN DER CH_3 -GRUPPEN ^a

	S	Se	Te
ER_2^b	18.09	5.96	-13.28
E_2R_2	21.49	10.36	-20.67
$\text{FpER}_2^+^b$	27.46	16.98	-6.85
FpER-ER^+	32.37	21.05	-2.77
FpER-ER^+	22.63	15.67	-9.10

^a $\delta(\text{TMS})$; Lösungsmittel: Aceton- d_6 (Komplexe) bzw. CDCl_3 (Liganden); verwendete Abkürzungen: $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{Fp}^+ = \text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2^+$. ^b Nach [21].

* Nichtbindendes Elektronenpaar.

werden nach Vergleich von Strukturdaten mit dem errechneten kovalenten Radius ca. 15% Doppelbindungsanteil vermutet [24], jedoch wird dieser Wert stark von der Natur des Substituenten beeinflusst [25]. Die schwereren Gruppennachbarn zeigen in $C_6H_5EEC_6H_5$ ($E = Se, Te$) hingegen nur geringfügige Abweichungen von der errechneten Länge der Einfachbindung [26]. Die Substanzklasse $(Re(CO)_3X)_2(\mu-REER)$ ($R = C_6H_5$) weist für den Disulfan-Komplex eine deutliche Aufweitung des Abstandes E–E gegenüber Diphenyldisulfan auf [8]; die Autoren begründen diesen Befund mit der Abstossung der positiven Partialladungen an E. Dem entspricht eine Verminderung dieses Effekts beim Übergang zu den entsprechenden Diselenid- und Ditellurid-Komplexen [12,18].

Da die kürzlich veröffentlichte Struktur der Komplexe $[Ag_2(REER)_2][AsF_6]_2$ [17] diese Argumentation nicht stützt, haben wir eine Überprüfung der Bindungsverhältnisse anhand unserer ^{13}C -NMR-Daten versucht. Hierzu haben wir die Verschiebungen $\delta(CH_3)$ der tellurhaltigen Verbindungen aus Tabelle 3, für die ein Einfluss einer $(E \rightarrow E)_\pi$ -Bindungsverstärkung am wenigsten erwartet werden darf, willkürlich linear korreliert (Fig. 1); hierdurch werden den einzelnen Verbindungstypen individuelle Werte A zugewiesen. Eine Überprüfung der entsprechenden schwefel- und selenhaltigen Komplexe auf Linearität der Abfolge ergibt für die Verschiebungen der Methylgruppen von ER_2 , $FpER_2^+$ und $FpREER^+$ eine gute Übereinstimmung. Hingegen erweisen sich die Verschiebungen von $RSSR$ und $RSeSeR$ gegenüber der linearen Normierung als stark zu tiefem Feld verschoben. Eine Interpretation des Befunds als Folge einer π -Bindungsverstärkung wird erleichtert durch den Umstand, dass auch beim Vergleich der Paare ER_2 und $REER$ ($E = S, Se$) das Signal der Methylgruppe im Dichalkogenid zu tiefem Feld verschoben erscheint. Die relative Hochfeldverschiebung in $RTeTeR$ gegenüber TeR_2 lässt sich dann als Folge der gegenüber dem Kohlenstoff verminderten Elektronegativität von Tellur induktiv verstehen. Hieraus lässt sich folgern, dass im Gegensatz zu den freien Liganden in den Kationen $[C_5H_5Fe(CO)_2(REER)]^+$ (II–IVa; $R = CH_3$; $E = S, Se, Te$) die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Methylgruppen keinen Einfluss einer $(E \rightarrow E)_\pi$ -Bindungsverstärkung zeigen.

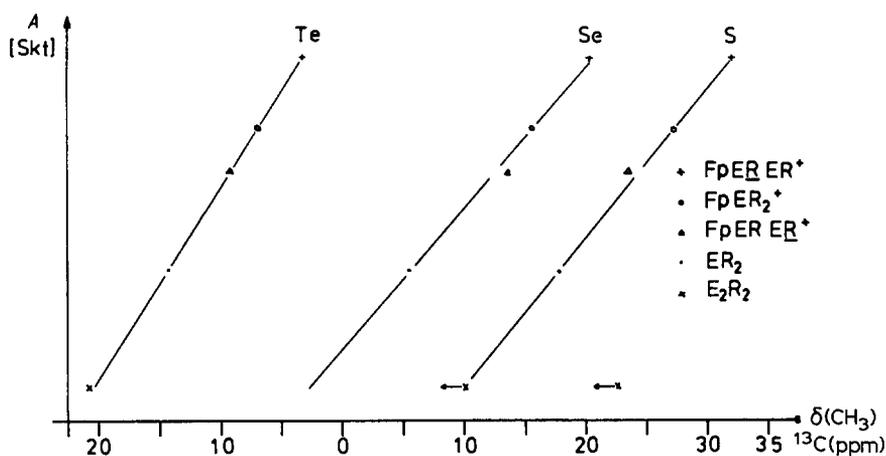


Fig. 1. Graphische Darstellung der Werte aus Tabelle 3. Zur Bedeutung von A vgl. Text.

Für die Zweikernkomplexe V erbringt ein Vergleich der spektroskopischen Parameter (Tab. 1) ebenfalls die Abfolge der Elektronendichte am Koordinationszentrum $\text{Te} > \text{Se} > \text{S}$; eine Gegenüberstellung der Daten mit denen der Kationen II bis IVb liefert jedoch kein einheitliches Bild.

1,2-Verschiebung

In den vergangenen Jahren ist eine Reihe von reversiblen E,E-Verschiebungen mit Liganden, die mehrere Chalkogen-Donoratome enthalten, beobachtet worden [10,27–29]. Erst kürzlich hingegen berichteten Abel et al. [14] über eine reversible 1,2-Verschiebung der Liganden REER in den Komplexen $\text{M}(\text{CO})_5(\text{REER})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_3$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$).

Die NMR-Spektren der Komplexe II–IVa zeigen bei Raumtemperatur unterschiedliche Verschiebungen der koordinierten und nicht-koordinierten Gruppen ER; wegen der geringen Stabilität der Lösungen ist uns eine weitergehende Aussage derzeit nicht möglich.

Die ^1H -NMR-Spektren der Kationen II–IVb sind im Phenylbereich in Fig. 2 abgebildet. Die Signale der koordinierten bzw. nicht-koordinierten $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ -Gruppe von IIb sind hier eindeutig zuzuordnen (Tab. 1). Im Falle von IIIb war uns eine Zuordnung durch das Auftreten von Kopplungen höherer Ordnung nicht mehr möglich. IVb zeigt ein im Vergleich zu IIIb stark vereinfachtes Signalmuster; jedoch behindern auch hier Kopplungen höherer Ordnung eine Interpretation etwa im Sinne einer durch Koaleszenz hervorgerufenen Verminderung der Linienzahl. Wir haben deshalb von den Komplexen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{REER})]\text{BF}_4$ (II–IVb; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) protonenentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektren im Temperaturbereich von 200 bis 350 K aufgenommen. Die drei Kationen zeigen hierbei überraschenderweise stark unterschiedliches Verhalten.

In $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{RSSR})]^+$ (IIb; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) wird die relative Signallage des Phenylbereichs durch den Temperaturwechsel kaum beeinflusst; ein Koaleszenzprozess ist auch im Ansatz nicht zu erkennen. Hingegen lässt sich bei steigender Temperatur ein vollständig reversibler Austauschprozess gem. Gl. 6 beobachten, der bei ca. 325 K 40% IIb in den Solvenskomplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CD}_3)_2\text{CO}]^+$ (VII) umwandelt*. Da weder die Kationen IIc und IId noch der zuvor untersuchte

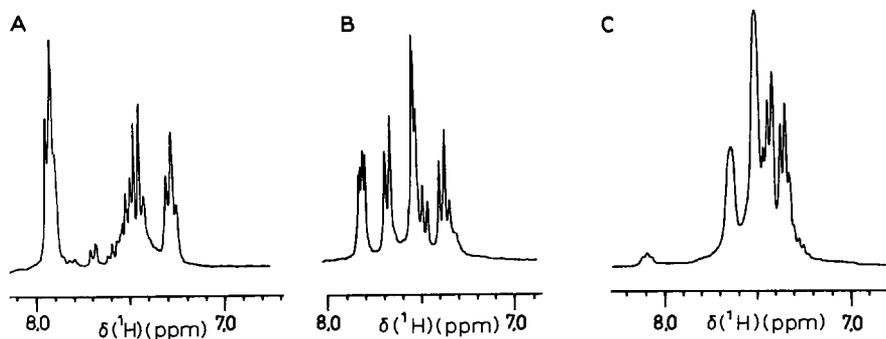


Fig. 2. ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz) des Phenylbereichs von IIb (A), IIIb (B) und IVb (C) bei 280 K.

* NMR-Daten von VII: ^1H -NMR $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.57 ppm; ^{13}C -NMR: $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 86.53 ppm ($^1J(\text{CH})$ 185.3, $^2J(\text{CH})$ 6.5 Hz), $\delta(\text{CO})$ 211.54 ppm.

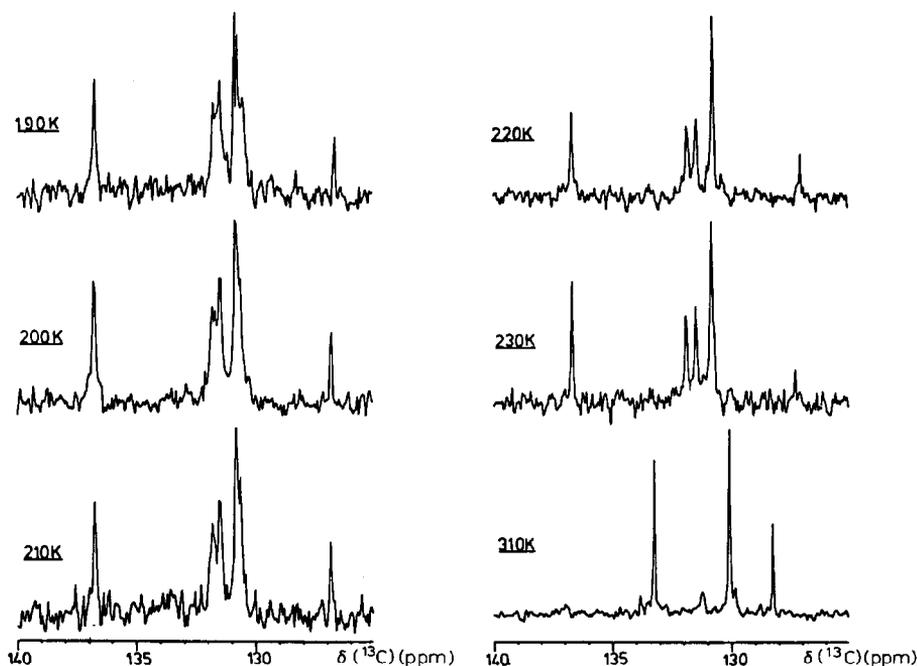
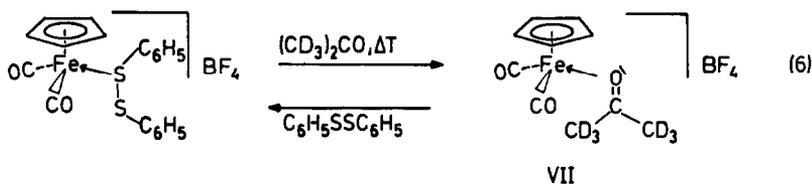


Fig. 3. ^{13}C -NMR-Spektren des Phenylbereichs von IIIb bei verschiedenen Temperaturen.



Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SR}_2]^+$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) [21] ein solches Verhalten zeigen, erscheint ein Zusammenhang dieser Reaktion mit einer 1,2-Verschiebung hier nicht völlig abwegig. Möglicherweise destabilisiert eine oberhalb Raumtemperatur hinreichend schnell einsetzende 1,2-Verschiebung die FeS-Bindung in IIb dergestalt, dass ein bei Raumtemperatur nicht beobachteter Austausch gegen Solvensmoleküle erfolgt.

TABELLE 4

DATEN DER TEMPERATURABHÄNGIGEN ^{13}C -NMR-UNTERSUCHUNGEN AM KOMPLEX IIIb (δ in ppm)

T (K)	C_5H_5	CO	C(1)	<i>o</i> -C	<i>m</i> -C	<i>p</i> -C
200 ^a	88.61	210.28	127.04; 130.80	130.76; 136.72	131.44; 131.83	131.71
240 ^a	88.65	210.01	127.76; 130.49	130.79; 136.60	131.37; 131.87	131.15
280 ^a	88.63	210.00	128.29; 130.36	130.83; 136.57	131.52; 131.90	130.83
308 ^b	88.15	n.l.	130.00	133.29	130.14	128.32

^a Bruker WM 300 (75.5 MHz); Lösungsmittel $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit den Daten der freien Liganden sowie durch DEPT- [31] und JmSE-Experimente [32].

^b Bruker WP 80 WG SY (20.15 MHz); Lösungsmittel $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Ein solcher Ligandaustausch wird für das Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{RSeSeR})]^+$ (IIIb; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) nicht beobachtet. Vielmehr zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum des Phenylbereichs von IIIb ein stark temperaturabhängiges Signalmuster (Fig. 3, Tab. 4), das wir als Abbildung eines dynamischen Prozesses im Sinne von Gl. 7 werten. Die Komplexität des Vorgangs (Koaleszenz von 4 Linienpaaren) hat eine Linienvormanalyse bislang verhindert; für die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger ergibt sich unter Verwendung der Signale C(1) nach dem vereinfachten Verfahren von Eyring [30] ein Wert von ca. 44 kJ mol^{-1} .



Das ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{RTeTeR})]^+$ (IVb; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) schliesslich zeigt im Phenylbereich ein temperaturunabhängiges Signalmuster von 4 Linien (Tab. 1), die wir den Positionen C(1), C(o), C(m) und C(p) der beiden äquivalenten Phenylgruppen zuordnen. Einen Koaleszenzeffekt durch Temperaturwechsel haben wir hier nicht beobachtet. Unter Berücksichtigung der in Tab. 2 angegebenen Verschiebung C(1) des nicht-kordinierten Liganden lässt sich als freie Aktivierungsenthalpie ΔG für eine 1,2-Verschiebung ein Wert von $\text{max } 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ abschätzen.

Ein Vergleich der Kationen II–IVb bezüglich der Anregungsenergie der 1,2-Verschiebung des Liganden REER liefert also folgende Reihe:



(der Berechnung ΔG^\ddagger IIb wurde für T_c ein Mindestwert von 325 K zugrunde gelegt).

Die Abfolge erscheint in doppelter Hinsicht bemerkenswert:

- (a) Bislang veröffentlichte Ergebnisse weisen für eine Ligandverschiebung S-Donorliganden am gleichen metallischen Zentrum eine geringere freie Aktivierungsenthalpie als den Selen-Analogen zu [10,14,28]. Eine Interpretation dieser Daten scheidet bislang an fehlenden Informationen über den Mechanismus dieses Vorgangs, der meist von zusätzlichen dynamischen Prozessen überlagert ist. Eine geänderte Abfolge der Bindungsstabilität ME erscheint als Ursache hier wenig wahrscheinlich, da alle bislang untersuchten Metallsysteme [10,14,28] ebenso wie $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ [21] dem sog. Typ **B** [1] zuzuordnen sind (Stabilitätsabfolge $\text{Te} > \text{Se} > \text{S}$).
- (b) Die Differenz bei den Aktivierungsenergien der Titelkomplexe sprengt den Rahmen bisher beobachteter Abfolgen. So wird von Abel [14] in der Substanzklasse $\text{M}(\text{CO})_5(\text{REER})$ für den Disulfan-Komplex eine gegenüber dem Selen-Analogen um $4\text{--}5 \text{ kJ mol}^{-1}$ veränderte freie Aktivierungsenthalpie beobachtet. Der Vergleich anderer Systeme [10,28] erbringt Differenzen ähnlicher Grössenordnung.

Der unerwartet niedrige Wert von ΔG^\ddagger für den Ditellurid-Komplex IVb lässt die Frage nach der korrekten Interpretation der Daten berechtigt erscheinen. Das sonst recht häufig beobachtete Phänomen der "zufälligen Äquivalenz" kommt als Erklärung hier wegen der Grösse des beobachteten Temperaturintervalls (200 bis 350 K) sowie der Äquivalenz von insgesamt vier zu erwartenden Signalpaaren kaum in Betracht. Eine stationäre zweizählige Anbindung von RTeTeR als 4e-Donor führt

zur Ausbildung einer hier höchst ungewöhnlichen 20e-Konfiguration am Zentralmetall; für eine unsymmetrische Koordinierung des C₅H₅-Ringes als 4e-Donor haben wir keinen Hinweis. Die schon länger zurückliegende Debatte über die Bindungsverhältnisse in Ditelluriden hat keine Anzeichen für eine erhöhte Bindungsordnung der Te-Te-Bindung ergeben, sodass die Diskussion einer "side on"-Koordinierung als 2e-Donor vergleichbar etwa dem Acetylen keine reale Grundlage besitzt. Zur endgültigen Klärung des Problems sollen weitere spektroskopische Ergebnisse (¹²⁵Te-NMR, ¹²⁵Te-Mössbauer-Spektroskopie, Strukturanalyse) beitragen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in Schlenkgefäßen unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden gereinigt und unter Argon gelagert.

TABELLE 5

PHYSIKALISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE II-V

Verbindung	Ausbeute (%)	Farbe	Schmp. ^a (K)	Leitfähigkeit ^b (ohm ⁻¹ cm mol ⁻¹)	Analysen (Gef. (ber.) (%))			
					C ^c	H ^c	Fe ^d	E ^e
IIa	92	gelbbraun	402–403	^e	30.25 (30.18)	3.14 (3.07)	15.6 (15.6)	
IIb	91	gelbbraun	(407)	24	47.16 (47.32)	3.06 (3.09)	11.5 (11.6)	
IIc	92	hellbraun	378	29	40.91 (40.76)	5.14 (5.21)	12.7 (12.6)	
IId	96	hellbraun	325	22	40.71 (40.76)	5.18 (5.21)	12.6 (12.6)	
IIIa	89	rotbraun	(343)	22	23.76 (23.90)	2.39 (2.43)	12.2 (12.4)	
IIIb	98	gelborange	(432–433)	25	35.56 (35.43)	2.74 (2.61)	9.8 (9.7)	
IVa	85	braun	^f	^e	19.85 (19.67)	2.25 (2.00)	10.2 (10.2)	
IVb	98	rotbraun	^f	18	30.41 (30.23)	2.30 (2.23)	8.3 (8.3)	
Va	84	rotbraun	(398)	^e	41.85 (41.82)	2.67 (2.68)	15.0 (15.0)	S: 8.6 (8.6)
Vb	87	rotbraun	(430)	^e	37.10 (37.14)	2.44 (2.38)	13.4 (13.3)	Se: 18.9 (18.8)
Vc	81	hellbraun	(486)	^e	31.44 (33.30)	2.21 (2.13)	11.4 (11.2)	Te: 27.2 (27.2)

^a Büchi 510 Melting Point; die Werte wurden nicht korrigiert. ^b Digitalmeter Digi 610 mit Leitfähigkeitsmesszelle LTA 100 der WTW Weilheim; 10⁻³ M in CH₂Cl₂ bei 296 K. ^c Durchgeführt im Mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr. ^d Nach Zersetzung mit H₂SO₄/HNO₃ mit 0.1 M EDTA-Lsg. gegen S-Sulfosalicylsäure titriert. ^e Löslichkeit reichte für eine Bestimmung nicht aus. ^f Langsame Zersetzung beim Aufheizen.

$[C_5H_5Fe(CO)_2(THF)]BF_4$ (I) wurde entsprechend dem Verfahren von Reger erhalten [22]. Die Liganden REER wurden im Handel erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

$[C_5H_5Fe(CO)_2(REER)]BF_4$ (II-IV)

1.0 g (3 mmol) I wird in 25 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und mit 5 mmol REER versetzt. Die erhaltene Lösung wird mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 1/3 seines Volumens eingengt und anschliessend in ca. 150 ml Petrolether/Ether (1/2) filtriert. Der so erhaltene Niederschlag wird mit Ether und Petrolether gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrocknet. Die Produkte fallen nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Ether analysenrein an (Ausbeuten vgl. Tab. 5).

$[(C_5H_5Fe(CO)_2)_2(\mu-REER)](BF_4)_2$ (V)

1.0 g (3 mmol) I werden in 25 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und mit 1.5 mmol REER versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abgetrennt, mit wenig CH_2Cl_2 und Ether gewaschen und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Ausbeuten vgl. Tab. 5).

Spektroskopische, physikalische und analytische Daten der Komplexe II-V sind in den Tabellen 1 und 5 aufgeführt.

Dank

Die vorstehend beschriebenen Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken den Herren Dipl.Ing. W. Riemer und J. Bitter (Mülheim) für die Aufnahme von NMR-Spektren, Herrn Dr. R. Mynott (Mülheim) für hilfreiche Diskussionsbeiträge sowie Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

Literatur

- 1 S.G. Murray und F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 365.
- 2 C.G. Kuehn und S.S. Isied, *Prog. Inorg. Chem.*, 27 (1980) 153.
- 3 J.D. Lydon, R.C. Elder und E. Deutsch, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3186 und dort zitierte Literatur.
- 4 M.M. Kadooka, L.G. Warner und K. Seff, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 812 und dort zitierte Literatur.
- 5 C.A. Stein und H. Taube, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2212; C.A. Stein, Ph.D. Thesis, Stanford University 1978.
- 6 P.M. Boorman, K.A. Kerr, R.A. Kydd, K.J. Moynihan und K.A. Valentin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1401 und dort zitierte Literatur.
- 7 W. Hieber und K. Kaiser, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 778; G. Bor und G. Natilic, *J. Organomet. Chem.*, 26 (1971) C33.
- 8 I. Bernal, J.L. Atwood, F. Calderazzo und D. Vitali, *Isr. J. Chem.*, 15 (1977) 153; *Gazz. Chim. Ital.*, 106 (1976) 971.
- 9 P.M. Treichel, L.D. Rosenheim und M.S. Schmidt, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3960.
- 10 E.W. Abel, A. Rauf Khan, K. Kite, K.G. Orrell und V. Šik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1169 und 2220.
- 11 E.W. Abel, S.K. Bhargara, M.M. Bhatti, M.A. Mazid, K.G. Orrell, V. Šik, M.B. Hursthouse und K.M. Abdul Malik, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 373.
- 12 F. Calderazzo, D. Vitali, R. Poli, J.L. Atwood, R.D. Rogers, J.M. Cummings und I. Bernal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1004.
- 13 J.L. Atwood, I. Bernal, F. Calderazzo, L.G. Canada, R. Poli, R.D. Rogers, C.A. Veracini und D. Vitali, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1797.

- 14 E.W. Abel, S.K. Barghara, P.K. Mittal, K.G. Orrell und V. Šik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 535.
- 15 E.W. Abel, A. Rauf Khan, K. Kite, K.G. Orrell, V. Šik, T.S. Cameron und R. Cordes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 713.
- 16 E.W. Abel, A. Rauf Khan, K. Kite, M.B. Hursthouse, K.M. Abdul Malik und M.A. Mazid, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 121.
- 17 H.W. Roesky, T. Gries, P.G. Jones, K.L. Weber und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1781.
- 18 J. Korp, I. Bernal, J.L. Atwood, F. Calderazzo und D. Vitali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1492.
- 19 I. Davis und W.R. McWinnie, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 12 (1976) 763; I. Davis, W.R. McWinnie, N.S. Dance und C.H.W. Jones, *Inorg. Chim. Acta*, 29 (1978) L217; N.S. Dance und C.H.W. Jones, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) 175; A.Z. Al Rubaie und W.R. McWinnie, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 59.
- 20 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C86.
- 21 N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 55.
- 22 D.L. Reger und C. Coleman, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 153.
- 23 C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2953.
- 24 J.D. Lee und M.W.R. Bryant, *Acta Crystallogr.*, 25B (1969) 2094.
- 25 J.S. Ricci und I. Bernal, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4078; *J. Chem. Soc., B* (1970) 806 und dort zitierte Literatur.
- 26 R.E. Marsh, *Acta Crystallogr.*, 5 (1952) 458; G. Llabres, O. Dideberg und L. Dupont, *Acta Crystallogr.*, 28B (1972) 2438.
- 27 W.A. Schenk und M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 416 (1975) 311.
- 28 E.W. Abel, A. Rauf Khan, K. Kite, K.G. Orrell und V. Šik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2208.
- 29 E.W. Abel, M. Booth, K.G. Orrell, G. Pring und T.S. Cameron, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 29; E.W. Abel, M. Booth, G. King, K.G. Orrell, G.M. Pring und V. Šik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1846; E.W. Abel, M. Booth, K.G. Orrell und G.M. Pring, *ibid.*, (1981) 1944; E.W. Abel, K. Kite, K.G. Orrell, V. Šik und B.L. Williams, *ibid.*, (1981) 2439; E.W. Abel, S.K. Bhargana, T.E. McKenzie, P.K. Mittal, K.G. Orrell und V. Šik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 983; E.W. Abel, M.Z.A. Chowdhury, K.G. Orrell und V. Šik, *Polyhedron*, 3 (1984) 331.
- 30 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
- 31 Bruker Informationsschrift Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer (DEPT).
- 32 Bruker Informationsschrift Aspect 2000 Pulse Programmer.
- 33 B. Kohne, R. Praefcke und R. Zeisberg, *J. Organomet. Chem.*, 175 (1979) 49.