

## Kinetische Untersuchungen zur Deprotonierung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S-t-Bu})$ durch Amine

Lutz-R. Frank, Andreas Winter

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität Konstanz; Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.)*

und Gottfried Huttner \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. April 1987)

### Abstract

$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S-t-Bu})$  reacts with amines in aprotic solvents to give salts  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-Bu})]^- [\text{AminH}]^+$  under deprotonation. The association of cluster and amine under formation of a solvated ion pair follows a second order rate law. The isotope effects  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  as well as the rate constants are strongly correlated with the steric demand of the individual bases used: The largest rate constants and the largest isotope effects (up to  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 13$ ) are observed for bases with the least steric hindrance.

### Zusammenfassung

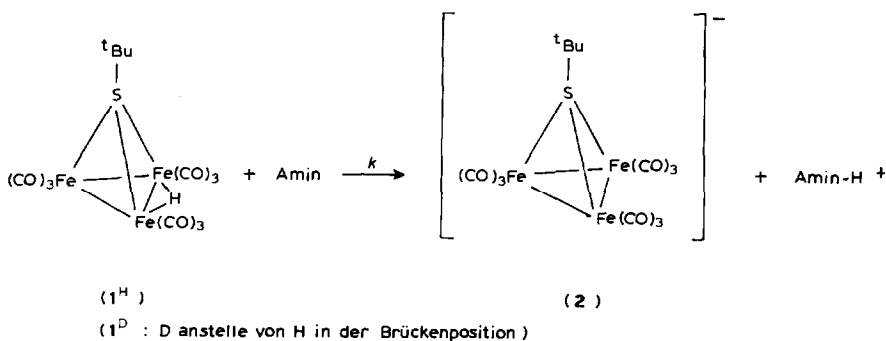
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S-t-Bu})$  reagiert in aprotischen Lösungsmitteln mit Aminen unter Deprotonierung und Bildung von Salzen  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-Bu})]^- [\text{AminH}]^+$ . Die Assoziation von Cluster und Amin zum solvatisiertem Ionenpaar folgt einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Die Isotopeneffekte  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  hängen ebenso wie die Geschwindigkeitskonstanten deutlich vom sterischen Anspruch der jeweils eingesetzten Base ab: Die grössten Geschwindigkeitskonstanten und die grössten Isotopeneffekte (bis zu  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 13$ ) werden für die sterisch am wenigsten gehinderten Basen beobachtet.

---

Die Deprotonierung hydridverbrückter Cluster ist eine lange bekannte und vielfach eingesetzte Reaktion [1]. Trotzdem ist über den Mechanismus dieses Proto-

\* Korrespondenzautor.

nenstransfers erstaunlich wenig bekannt [2]. Wir berichten hier über die Ergebnisse kinetischer Messungen am System:



Die Reaktion (1) folgt dem Zeitgesetz

$$d[C]/dt = k[A][B]$$

mit den Abkürzungen A = Cluster 1

B = Amin

C = Ionenpaar 2

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die Untersuchung der Reaktion in verschiedenen polaren Lösungsmitteln (Tab. 1) zeigt, dass der Übergangszustand weniger polar ist als der Ausgangszustand. Die für die Protonenübertragung notwendige Assoziation der zwei polaren Reaktionspartner macht dies verständlich. Auffallendes Ergebnis ist die starke Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  vom Raumspruch der Base. In der Reihe der drei *n*-Butylamine  $(n\text{-Bu})_n\text{NH}_{3-n}$  beobachtet man in Toluol (Tab. 1) für  $k$  eine Abnahme von 2.8 über 0.043 auf 0.0015 ( $l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Die Deutung dieses Befundes findet man in der Struktur des Clusters (s. Fig. 1).

Die Kalottendarstellung der Struktur von  $1^H$  [3] (Fig. 1) macht deutlich, wie stark der brückengebundene Wasserstoff von den Carbonylliganden abgeschirmt ist. Je "grösser" die Base ist, desto mehr Energie muss aufgewendet werden, um die Reaktanden zunächst im Übergangszustand nahe genug zusammen zu bringen. Die Aktivierungsparameter (Tab. 1) widersprechen dieser Deutung nicht. Parallel mit  $k$  nehmen die Isotopeneffekte  $k_H/k_D$  ab. (Tab. 1): Je "kleiner" die Base ist, desto mehr ist die Protonenübertragung selbst am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt. Der für die Reaktion von 1 mit der "kleinen" Base  $n\text{-BuNH}_2$  beobachtete Wert  $k_H/k_D = 13$  kann nicht mit dem semiklassischen Modell des kinetischen Isotopeneffektes gedeutet werden [4].  $\nu(\text{FeH})$  liegt jedenfalls unterhalb  $1800 \text{ cm}^{-1}$  [5], woraus auf der Grundlage der unterschiedlichen Nullpunktschwingungsenergien von FeH- und FeD-Anregungen eine obere Grenze von  $k_H/k_D \approx 3.5$  resultiert [6]. Der beobachtete Wert weist damit auf einen Tunneleffekt hin [7].

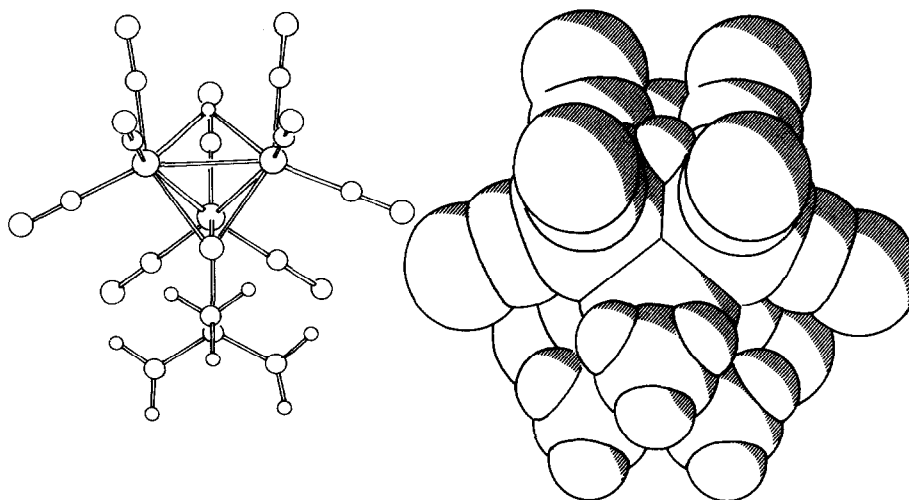
Ungewöhnlich grosse Isotopeneffekte, die auf einen Tunneleffekt hinweisen, sind in der organischen Chemie für die Protonierung sperriger Basen nachgewiesen [8]; sie sind mit der Vorstellung in Einklang, nach der bei sterischer Hinderung der Potentialberg für den Übergangszustand schmal und steil ist. Auch an Metallhydrid-Clustern, die als sterisch gehinderte Säuren anzusehen sind, wurden für die

Tabelle 1

Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Deprotonierung von **1** durch Amine

Amin	Solvens <sup>a</sup>	Cluster <sup>b</sup>	$k$ (303 K) (1 mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{303}^*$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{303}^*$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{303}^*$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$k_H/k_D$
(n-Bu)NH <sub>2</sub>	T	<b>1</b> <sup>H</sup>	2.8	+73	+19	-174	
	T	<b>1</b> <sup>D</sup>	0.22	+78	+24	-178	13
	C-Cl	<b>1</b> <sup>H</sup>	0.62	+76	+42	-113	-
	T/C-Cl (1/1)	<b>1</b> <sup>H</sup>	0.93	-	-	-	-
(n-Bu) <sub>2</sub> NH	T	<b>1</b> <sup>H</sup>	0.043	+81	+44	-123	
	T	<b>1</b> <sup>D</sup>	0.013	+86	+48	-124	3.58
	TRIE	<b>1</b> <sup>H</sup>	0.021	-	-	-	-
	CB	<b>1</b> <sup>H</sup>	0.031	-	-	-	-
	C-Cl	<b>1</b> <sup>H</sup>	0.026	-	-	-	-
	C-Br	<b>1</b> <sup>H</sup>	0.020	-	-	-	-
	MC	<b>1</b> <sup>H</sup>	0.014	-	-	-	-
(n-Bu) <sub>3</sub> N	T	<b>1</b> <sup>H</sup>	0.0015	+91	+38	-172	
	T	<b>1</b> <sup>D</sup>	0.0009	+92	+32	-198	1.64
(t-Bu)NH <sub>2</sub>	T	<b>1</b> <sup>H</sup>	0.027	+83	+43	-133	
	T	<b>1</b> <sup>D</sup>	0.024	+83	+34	-165	1.1
2,2',6,6'- Tetramethyl- piperidin	T	<b>1</b> <sup>H</sup>	0.00058	+93	+54	-127	
	T	<b>1</b> <sup>D</sup>	0.00049	+94	+54	-185	1.2

<sup>a</sup> T = Toluol; TRIE = Trichlorethylen; CB = Chlorbenzol; C-Cl = 1,2-Dichlorethan C-Br = 1,2-Dibromethan; MC = Methylenechlorid. <sup>b</sup> Die Superfixe H bzw. D beziehen sich auf **1** in seiner protonierten bzw. seiner deuterierten Form.

Fig. 1. Die Struktur von **1**<sup>H</sup> [3].

Deprotonierung mit sterisch weniger anspruchsvollen Basen wie  $\text{OH}^-$  bereits früher grosse, auf Tunneleffekte hinweisende  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ -Werte beobachtet [9].

## Experimenteller Teil

### Darstellung der Ausgangssubstanzen

Der Cluster  $1^{\text{H}}$  wurde nach Literaturmethoden [3] dargestellt.  $1^{\text{D}}$  wurde aus  $1^{\text{H}}$  durch Zugabe von  $\text{CH}_3\text{OD}$  zu Toluol-Lösungen von  $1^{\text{H}}$  und nachfolgendes Abziehen des Solvens erhalten. Zweimalige Ausführung dieser Operation führte nach Umkristallisieren aus Toluol zu NMR- und massenspektroskopisch isotopenreinem  $1^{\text{D}}$  [10].

### Kinetische Messungen

Die Geschwindigkeit der Deprotonierung von **1** mit Aminien wurde IR-spektroskopisch am Verschwinden der  $\nu(\text{CO})$ -Bande bei  $2084\text{ cm}^{-1}$  gemessen; das entstehende Clusteranion absorbiert bei dieser Wellenlänge nicht. Die Reaktion wurde wenigstens über acht Halbwertszeiten verfolgt. Nach dieser Zeit waren im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums neben den  $\nu(\text{CO})$ -Banden des aus **1** gebildeten solvatisierten Ionenpaares **2** nur noch intensitätsschwache Signale für **1** zu finden. Zersetzung trat während der Messzeiten daher nicht ein. Die Reaktionsordnung wurde dabei durch Messreihen sichergestellt, wie sie in Tab. 2 an einem Beispiel dokumentiert sind.

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  wurden – sowohl bei grossen Amin-Überschüssen – nach pseudo-erster-Ordnung als auch – in allen Fällen unter Bedingungen zweiter Ordnung – durch iterative kleinste Quadrate-Rechnungen auf Basis des integrierten Zeitgesetzes ermittelt.

Die Aufnahmen erfolgten in  $\text{CaF}_2$ -Küvetten der Fa. Perkin-Elmer ( $\text{CaF}_2$ ; 0.5 mm), die in einen Aluminiumblock eingelassen waren, an einem IR-Gerät IMR-40 der Fa. Zeiss. Zur Thermostatisierung diente ein Umwälzthermostat K2D der Fa. Lauda (Temperaturkonstanz  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ). Die Reinheit der benutzten Lösungsmittel und Reagentien wurde gaschromatographisch (HP 5830A/18850 A) kontrolliert. Die Rechnungen wurden an einem Personalcomputer Sirius 1 der Fa. Victor ausgeführt.

Alle Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$  als Schutzgas mit frisch getrockneten und destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

Tabelle 2

Messungen nach Bedingungen pseudo-erster Ordnung

Cluster $1^{\text{H}}$ (mmol/l)	n-Bu <sub>2</sub> NH (mol/l)	T (K)	$k_{\text{exp}}$ (l/s)	k (l/mol s)
6.09	0.0178	303	0.00288	0.0401
6.09	0.1408	303	0.00668	0.0475
6.09	0.2680	303	0.01270	0.0422
6.06	0.2943	303	0.01340	0.0455
6.09	0.4900	303	0.02228	0.0454
6.04	0.5880	303	0.02430	0.0413

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 R. Bau (Hrsg.), Transition Metal Hydrides, Advances in Chemistry Series Nr. 167. American Chemical Society, Washington, D.C. 1978.
- 2 (a) R.T. Edidin und J.R. Norton, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 948; (b) H.D. Kaesz, J. Organomet. Chem., 200 (1980) 145.
- 3 A. Winter, Universität Konstanz; Dissertation, 1983.
- 4 (a) J. Green, Adv. Inorg. Radiochem., 7 (1965) 115; (b) A.P. Ginsberg, Trans. Met. Chem., 1 (1965) 111.
- 5 M.A. Andrews, S.W. Kirtley und H.D. Kaesz in zit. Lit. 1.
- 6 K. Wiberg, Chem. Rev., 55 (1955) 713.
- 7 (a) A.V. Willi, Isotopeneffekte bei chemischen Reaktionen; Thieme Verlag, Stuttgart, 1983; (b) L. Melander und W.H. Saunders Jr., Reaction Rates of Isotopic Molecules; John Wiley & Sons, New York, - Chichester - Brisbane - Toronto; 2. Auflage 1980.
- 8 (a) R.P. Bell, D.M. Goodall; Proc. Roy. Soc. A; 294 (1966) 273; (b) E.S. Lewis et al., J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 2322.
- 9 (a) R.P. Bell, The Proton in Chemistry; Methuen London, 1959, S. 183; (b) F.H. Westheimer, Chem. Ber.; 61 (1961) 265; (d) J. Knight und M.J. Mays, J. Chem. Soc., A, (1970) 711.
- 10 L.-R. Frank; Universität Konstanz, Diplomarbeit 1984.