

## Gerüstumlagerung pentagonal pyramidaler Käfige: Tandem-Isomerisierung

Gottfried Huttner\*, Konrad Knoll,

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

Thomas Fässler und Heinz Berke

*Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. August 1987)

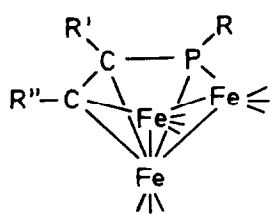
### Abstract

The six vertex clusters  $(\text{RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{R}'\text{CCR}'')$  readily isomerize into each other. On the basis of EHT model calculations on the isolobal system  $\text{B}_6\text{H}_6^{4-}$  a "tandem process" is proposed as the isomerisation pathway, which involves a distorted trigonal prismatic intermediate.

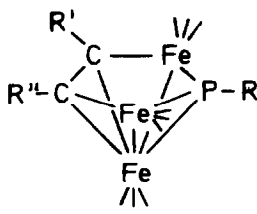
### Zusammenfassung

Die Sechs-Zentren-Cluster vom Typ  $(\text{RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{R}'\text{CCR}'')$  lassen sich leicht ineinander isomerisieren. Auf der Basis von EHT-Modellrechnungen am isolobalen System  $\text{B}_6\text{H}_6^{4-}$  wird als Isomerisierungsweg ein "Tandem-Prozess" vorgeschlagen, der über ein verzerrt trigonales prismatisches Intermediat verläuft.

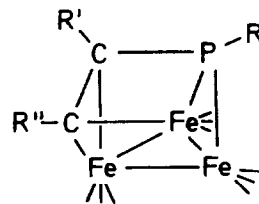
Der Cluster  $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$  [1] reagiert mit Alkinen je nach den Reaktionsbedingungen zu den drei isomeren Clustern  $(\text{RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{R}'\text{CCR}'')$  vom Typ A–C [2].



(A)



(B)



(C)

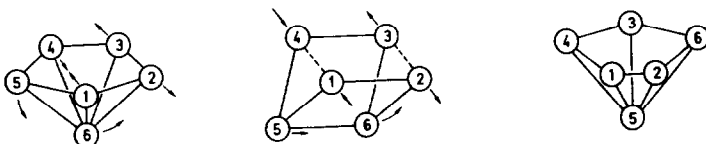


Fig. 1. Tandem-Isomerisierung von Sechs-Vertex-Polyedern.

Die Clusterformen **A** und **B** haben pentagonal pyramidalen Bau, die Struktur des Isomeren **C** entspricht einem verzerrten trigonalen Prisma [2b]. Die Isomeren lassen sich leicht ineinander umwandeln [2c]. Die Umwandlung des photochemisch synthetisierten **A** in die Form **B** erfolgt schon bei Temperaturen unterhalb  $0^{\circ}\text{C}$ . Bei dieser Umwandlung werden die Plätze von  $\text{RP}$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  vertauscht. Dabei müssen die C–P-, P–Fe- und Fe–Fe-Bindungsbeziehungen gegeneinander ausgetauscht werden. Die niedrige Aktivierungsbarriere für diesen Prozess lässt auf einen Reaktionsweg schliessen, bei dem dieser Austausch kooperativ erfolgt. Das Auftreten des Isomeren **C** legt nahe, dass ein solcher Reaktionsweg eine verzerrt trigonal-prismatische Zwischenstufe durchläuft [3\*]. Für den Umwandlungsvorgang schlagen wir einen least motion Prozess (Fig. 1) vor, den wir wegen der weiträumigen Bewegung der Zentren 5 und 6 als Tandem-Isomerisierung bezeichnen [2c].

Der skizzierte Prozess (Fig. 1) vermeidet im Verlauf der Isomerisierung auf natürliche Weise die Entstehung eines regulär trigonal prismatischen Körpers, da die Kontakte 1, 4 und 2, 3 in der Mitte des Reaktionsweges jeweils halb geöffnet sind. Bei den Clustern **A**–**C** in denen die Zentren 1–6 (Fig. 1) von drei verschiedenen Molekülfragmenten ( $\text{RC}$ ,  $\text{RP}$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ) gebildet werden, kann trigonale Symmetrie ohnehin nicht auftreten. Bei sechs chemisch gleichen Zentren dagegen wäre trigonale Symmetrie grundsätzlich möglich, sie verbietet sich jedoch als eine auf dem Isomerisierungsweg durchlaufene Symmetrie aus zwei Gründen: ein  $\text{C}_{3v}$ -symmetrischer Körper wäre aus Symmetriegründen kein möglicher Übergangszustand [4]; aufgrund der Elektronenbesetzung, die für die Cluster **A**–**C** der von  $\text{B}_6\text{H}_6^{4-}$  im weiteren Sinne entspricht [5], könnte er ausserdem als Diradikal auf dem Reaktionsweg nicht auftreten [6]. Der angenommene Reaktionsweg, bei dem kein  $\text{C}_{3v}$ -symmetrisches Gerüst auftritt, ist damit grundsätzlich auch bei sechs chemisch gleichen Zentren (z.B.  $\text{B}_6\text{H}_6^{4-}$ ) erlaubt.

EHT-Modellrechnungen [7] an dem zu **A**–**C** isolobalen  $\text{B}_6\text{H}_6^{4-}$  ergeben einen Energieunterschied von 1.5 eV (jeweils vollständige Geometrieoptimierung) zwischen dem pentagonal pyramidalen Edukt und dem  $\text{C}_{2v}$ -symmetrischen Körper in der Mitte des Reaktionsweges (Fig. 2) [8\*]. Dieser Körper erscheint als Zwischenprodukt; von Edukt und Produkt ist er durch eine Potentialbarriere von 0.2 eV getrennt, die nach dem MO-Korrelationsdiagramm von einem "avoided crossing" verursacht wird. Die Gesamthöhe des Potentialberges, der auf dem Weg von Edukt zu Produkt überschritten werden muss, berechnet sich daher zu 1.7 eV. Dieser Wert erscheint hoch, es sind jedoch in der Carboranchemie viele Synchronprozesse beobachtet worden, für die ähnliche Aktivierungsbarrieren berechnet wurden [9].

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

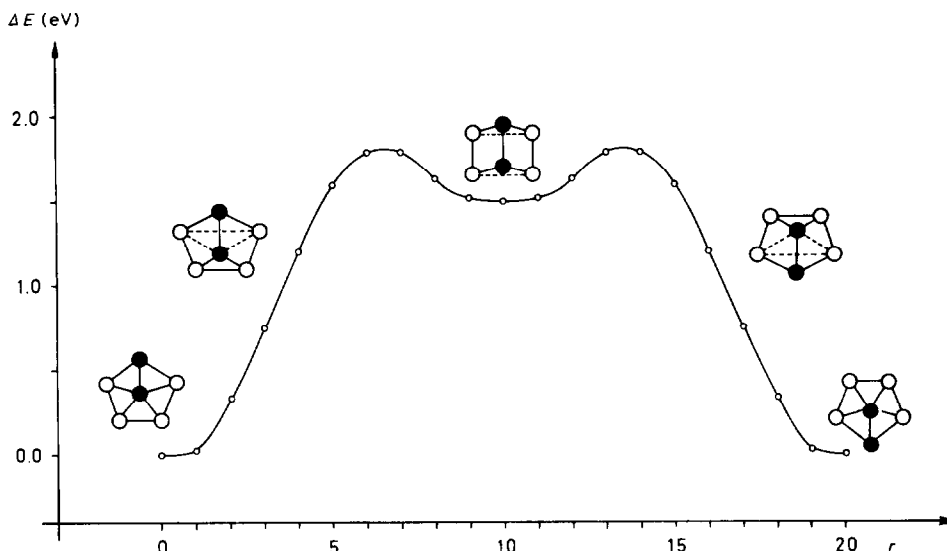


Fig. 2. EHT-Energieprofil der hypothetischen Tandem-Isomerisierung von  $B_6H_6^{4-}$ .

Der hier skizzierte Tandem-Prozess sollte daher auch für Sechs-Zentren Nido-Borane und Carborane Bedeutung haben.

Mit der beobachteten niedrigen Aktivierungsbarriere für die Umlagerung der Cluster A–C sind die Ergebnisse insofern im Einklang, als die Aktivierungsenergien für diese Systeme mit ihren weichen Bindungen notwendig wesentlich kleiner sind als die für steife Borangerüste.

## Literatur

- 1 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23; K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril und M. Wasiucionek, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 91.
- 2 (a) K. Knoll, O. Orama und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 976; (b) K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 1099; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1119; (c) K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C57; K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 3 Der Bau von C lässt sich auch im Modell einer verzerrten, kappenbesetzten, quadratischen Pyramide beschreiben. Vgl.: M. McPartlin, *Polyhedron*, 3(12) (1984) 1279.
- 4 L. Salem: *Electrons in Chemical Reactions: First Principles*, Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1982; R.E. Stanton und J.W. McIver, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3632; J.W. McIver, Jr., *Acc. Chem. Res.*, 7 (1974) 72; P. Pechukas, *J. Chem. Phys.*, 64(4) (1976) 1516; J.N. Murell, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1972) 1044.
- 5 Zusammenfassung: R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- 6 B. Gimarc: *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York, San Francisco, London 1979; T. Albright, J. Burdett und M. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1985.
- 7 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1397; R. Hoffmann und W.N. Lipscomb, *ibid.*, 36 (1962) 2179; *ibid.*, 37 (1962) 2872. Parameter: (Funktion,  $H_{ii}$  (eV), ): H1s, -13.6, 1.3; B2s, -15.2, 1.3, B2p, -8.5, 1.3.

- 8 Die angegebene Reaktionskoordinate ist vom Edukt bis zum Zwischenprodukt linear im Winkel 1–2–3 (Fig. 1); die übrigen geometrischen Parameter wurden durch Interpolation zwischen Abständen und Winkeln im Edukt und den entsprechenden Parametern im Zwischenprodukt ermittelt.  
 Optimierte Geometrie der pentagonalen Pyramide:  $B_{eq}-B_{eq}$  180 pm;  $B_{eq}-B_{ax}$  210 pm; B–H 120 pm;  $B_{ax}-B_{eq}-H_{eq}$  122°. Optimierte Geometrie der verzerrt trigonal prismatischen Zwischenstufe (Nummerierung entsprechend Fig. 1): Symmetrie  $C_{2v}$ , B(1)–B(4) 260 pm; B(1)–B(2) = B(5)–B(6) = 180 pm; B(1)–B(5) = 190 pm; B–H = 120 pm; H(5)–B(5)–B(6) = 130°; H(1)–B(1)–B(2) = 134°; H(1)–B(1)–B(4) = 115°. Die angegebenen Abstände und Winkelwerte entsprechen den Geometrien minimaler Energie des hypothetischen  $B_6H_6^{4-}$ ; weniger negative geladene isoelektronische Systeme haben kürzere Abstände. Überlappungspopulation: pentagonale Pyramide:  $S_{12} = 0.89$ ,  $S_{16} = 0.36$ ; verzerrt trigonales Prisma:  $S_{14} = 0.12$ ,  $S_{12} = 0.97$ ,  $S_{56} = 0.71$ ,  $S_{15} = 0.73$ .
- 9 *Carborane*: T. Halgreen, I. Pepperberg und W.N. Lipscomb *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1248; C. Cheung, R. Beaudet und G. Segal, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 4158; R. Hoffmann und W.N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, 2(1) (1963) 231; M. Dewar und M. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6619; G.E. Herberich, H. Ohst und H. Mayer, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 969; N. Camp, D. Marynick, G. Graham und W.N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6781; W.D. Stohrer und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1661.  
*Carboranähnliche Cluster*: D. Thorn, und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 17(1) (1978) 126; R. Case, E.R.H. Jones, N.V. Schwartz und M.C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 256; M. Rosenblum, B. North, D. Wells und W.P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1239; T. Rauchfuss, D. Rodgers und S. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3114.