

Preliminary communication

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe

**XXV *. Silylsubstituierte Trihydrid-Komplexe des Eisens,
 $\text{FeH}_3(\text{CO})(\text{dppe})\text{SiR}_3$ (dppe = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)**

Michael Knorr, Steffen Gilbert und Ulrich Schubert *

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (F.R.G.)

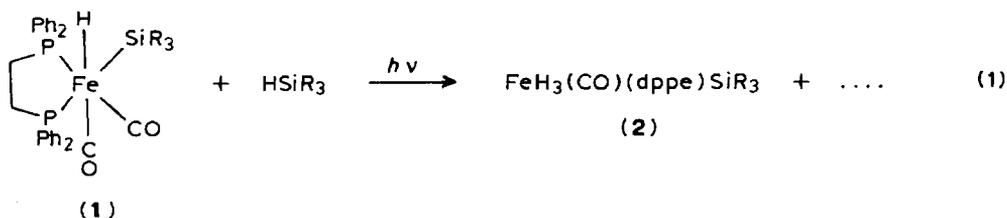
(Eingegangen den 22. März 1988)

Abstract

Trihydrido silyl complexes, $\text{FeH}_3(\text{CO})(\text{dppe})\text{SiR}_3$, which have fluxional structures in solution, are prepared by photochemical reaction of HSiR_3 with monohydrido silyl complexes, $\text{FeH}(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{SiR}_3$, or with the dihydrido complex, $\text{FeH}_2(\text{CO})_2(\text{dppe})$ ($\text{SiR}_3 = \text{Si}(\text{OMe})_3, \text{Si}(\text{OEt})_3, \text{SiMe}_3, \text{SiMe}_2\text{Ph}, \text{SiPh}_3$). In $\text{FeH}_3(\text{CO})(\text{dppe})\text{Si}(\text{OEt})_3$ the iron atom is coordinated by the CO ligand, the silicon and the two phosphorus atoms of the dppe ligand to give a trigonal bipyramid.

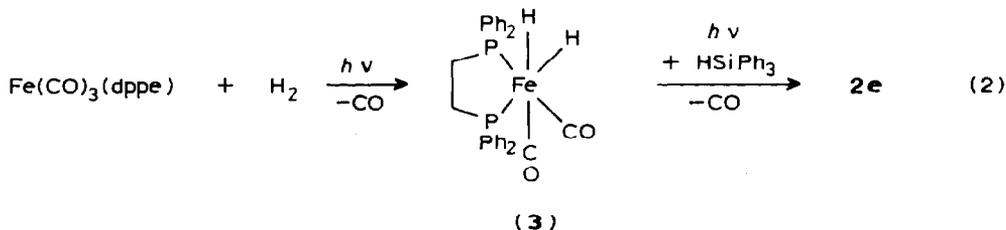
Bildung der Bissilyl-Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)(\text{SiR}_3)_2$ durch photochemische Umsetzung von *mer*- $\text{FeH}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)\text{SiR}_3$ mit HSiR_3 erfordert umso elektronenziehendere Substituenten am Silicium je basischer die Phosphinliganden sind. Falls die elektronischen Voraussetzungen nicht erfüllt sind, sind die Monohydrid-Komplexe auch bei längerer Bestrahlung gegenüber Silanen inert [2]. Ebenso bilden sich aus den phosphinreicheren Komplexen $\text{FeH}(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{SiR}_3$ (dppe = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) (1) [3] nur mit HSiCl_3 oder HSiMeCl_2 die entsprechenden Bissilyl-Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{SiR}_3)_2$ [2]. Im Unterschied zu $\text{FeH}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)\text{SiR}_3$ setzen sich die dppe-substituierten Komplexe aber auch mit anderen Silanen photochemisch um, wobei die neuen Trihydrid-Komplexe $\text{FeH}_3(\text{CO})(\text{dppe})\text{SiR}_3$ (2) entstehen (Gl. 1). Die Bestrahlungsdauer (Toluol- oder Methylcyclohexan-Lösung) hängt vom verwendeten Silan ab: Während mit $\text{HSi}(\text{OR})_3$ die Trihydrid-Komplexe nach 24-stündiger Bestrahlung in 40–55% Ausbeute erhältlich sind, benötigt man mit HSiMe_3 zwei Tage, mit HSiPh_3 verläuft die Umsetzung unvollständig und noch langsamer.

* XXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.



(SiR₃ = Si(OEt)₃ (a), Si(OMe)₃ (b), SiMe₃ (c), SiMe₂Ph (d), SiPh₃ (e))

Auf weniger zeitraubende Weise kann **2e** durch photochemische Umsetzung von FeH₂(CO)₂(dppe) (**3**) mit HSiPh₃ (Benzol, 10 h) dargestellt werden (Gl. 2). Der Dihydrid-Komplex **3**, in dem ein Hydrid-Ligand *trans*-ständig zu einem Phosphoratom und der zweite Hydrid-Ligand *cis* zu beiden Phosphoratomen ist, ist erhältlich, wenn man eine Toluol-Lösung von Fe(CO)₃(dppe) bei -35 °C bestrahlt und dabei einen getrockneten H₂-Strom durch die Lösung leitet.



Die Darstellung von **2e** nach Gl. 2 ist mit der Darstellung von RuH₃(SiR₃)(PPh₃)₃ aus RuH₂(PPh₃)₄ vergleichbar [4].

Die Komplexe **2a–2e** konnten in 45–60% Ausbeute als farblose, wenig temperaturempfindliche, Feststoffe analysenrein erhalten werden. Raumtemperatur-NMR-Daten sprechen für eine symmetrische oder fluktuierende Geometrie der Komplexe **2** (Tab. 1): Im Hydrid-Bereich des ¹H-NMR-Spektrums wird nur ein Signal beobachtet, das durch Kopplung mit den zwei Phosphor-Kernen in ein Triplett aufgespalten ist. Umgekehrt erscheint im off-resonance ³¹P-NMR-Spektrum ein einziges Quartett für die beiden Phosphor-Atome. Die Zahl der Hydridliganden ergibt sich auch durch sorgfältige Integration der Signale in den ¹H-NMR-Spektren. Beim Abkühlen auf -95 °C konnte an ausgewählten Beispielen weder im ³¹P- noch im ¹H-NMR-Spektrum Koaleszenz erreicht werden.

Tabelle 1

Ausgewählte IR-(Cyclohexan) und NMR-Daten (C₆D₆) der Komplexe **2** und **3** (Raumtemperatur)

	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)	$\delta(\text{FeH})$ (ppm)	$J(\text{PFeH})$ (Hz)	$\delta(\text{P})$ (Hz)	$\delta(\text{CO})$ (Hz)	$J(\text{PFeC})$ (Hz)
2a	1978	-10.5 (t)	18.4	94.8	214.7 (t)	16.5
2b	1979	-11.5 (t)	18.4	94.8		
2c	1969	-11.4 (t)	20.4	97.4	215.9 (t)	12.5
2d	1970	-10.9 (t)	20.9	96.6	215.7 (t)	11.5
2e	1973	-10.4 (t)	20.0	95.1	214.9 (t)	12.0
3	1992(s), 1944(s) ^a	-9.6 (t)	30.4	92.4 ^b	216.8 (t)	5

^a Toluol, ^b Aceton-*d*₆; bei -70 °C: AB-Spinsystem mit J_{AB} 17.8 Hz.

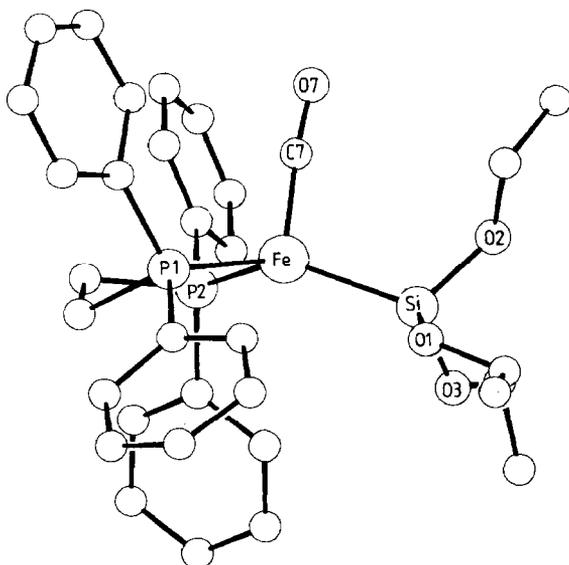


Fig. 1. Ansicht eines der drei unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit von **2a**. Die Hydridliganden konnten nicht lokalisiert werden. Wichtige Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) Fe–Si 225.8/224.6/224.6(4), Fe–P(1) 222.1/219.7/221.6(4), Fe–P(2) 219.7/220.1/219.7(4), Fe–C(7) 176/176/175(1); P(1)–Fe–P(2) 86.6/87.5/87.2(1), P(1)–Fe–Si 124.6/128.2/129.4(2), P(2)–Fe–Si 131.7/126.8/125.6(2), Si–Fe–C(7) 106.1/112.6/112.3(5), P(1)–Fe–C(7) 107.4/98.5/96.9(5), P(2)–Fe–C(7) 95.9/95.9/98.3(5).

Bei der Röntgenstrukturanalyse von **2a** [5 *] konnten die Hydridliganden nicht lokalisiert werden. Jedoch ist das Schweratomgerüst hochinteressant (Fig. 1) und erlaubt erste Rückschlüsse auf mögliche Lagen der Wasserstoffatome. Das Eisentatom ist von dem Siliciumatom, den beiden Phosphoratomen des dppe-Liganden und den CO-Liganden annähernd trigonal-pyramidal umgeben, wobei sowohl der apicale CO-Ligand, als auch der equatoriale SiR₃-Ligand symmetrisch zum dppe-Liganden angeordnet ist. Aufgrund dieser Geometrie ist anzunehmen, dass zumindest ein Teil der Wasserstoffatome *trans* zum CO-Liganden lokalisiert ist. Aus geometrischen Gründen kommen ausserdem nur noch Positionen in der trigonalen Ebene, zwischen P und Si, in Frage. Bei jeder dieser denkbaren Wasserstoff-Lagen ist mit interessanten Bindungsverhältnissen, etwa H–H- und/oder Si–H-Wechselwirkungen, zu rechnen, wie sie in den verwandten Komplexen FeH₄(PR₃)₃ gefunden wurden [6].

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden.

Literatur

- 1 E. Kunz, M. Knorr, J. Willnecker und U. Schubert, *New J. Chem.*, im Druck.
- 2 M. Knorr und U. Schubert, *Transition Met. Chem.*, 11 (1986) 268.

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

- 3 M. Knorr, J. Müller und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 879.
- 4 R.N. Hazeldine, L.S. Malkin und R.V. Parish, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 323.
- 5 2a: Orthorhombisch, a 1488.0(10), b 1820.6(8), c 3715(3) pm, V $10\,064 \times 10^6$ pm³. Raumgruppe $P2_12_12_1$ ($Z = 12$). Die drei unabhängigen Moleküle unterscheiden sich nur im peripheren Bereich geringfügig. 7434 unabhängige Reflexe. $R = 0.078$, $R_3 = 0.073$ für 5659 beobachtete Reflexe ($F_0 \geq 3.92 \sigma$). Listen der Atomkoordinaten, der Temperaturparameter und der Strukturparameter können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52996, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 6 R.H. Crabtree und D.G. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3124; T. Arliguie, B. Chaudret, R.H. Morris und A. Sella, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 598.