

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

LIII *. ^{125}Te - und ^{77}Se -Kernresonanzspektren von Übergangsmetall-Komplexen mit “nackten” Tellur- bzw. Selen-Brückenliganden

Wolfgang A. Herrmann* und Heinz-Josef Kneuper **

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching ü. München (Deutschland)

(Eingegangen den 5. Januar 1988)

Abstract

^{125}Te and ^{77}Se NMR spectroscopy of transition metal complexes containing “naked” tellurium or selenium as a bridging ligand allow the nature of differently bound tellurium or selenium ligands to be determined, as well as the detection of neighbouring hydrido ligands by analyzing the ^1H - ^{125}Te (^{77}Se) couplings. A correlation of structural features with chemical shifts of these heteronuclei is not possible owing to the dominant paramagnetic term of the chemical shift.

Zusammenfassung

^{125}Te - und ^{77}Se -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Übergangsmetall-Komplexen mit “nackten” Tellur- bzw. Selen-Brückenliganden ermöglichen die Ermittlung der Anzahl verschiedenartig gebundener Se- bzw. Te-Liganden sowie die Detektion von benachbarten Hydridoliganden durch Analyse der ^1H - ^{125}Te (^{77}Se)-Kopplungen. Eine Korrelation von Strukturvarianten mit der chemischen Verschiebung der Heterokerne ist aufgrund des starken Einflusses des paramagnetischen Terms auf die chemische Verschiebung nicht möglich.

Einleitung

Synthese und Strukturcharakterisierung von Übergangsmetall-Komplexen mit substituentenfreien Telluratomen in unserer Arbeitsgruppe [2–11] regten ^{125}Te - und

* LII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Neue Anschrift: Philips-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, D-3550 Marburg (Deutschland).

^{77}Se -NMR-Studien dieser Verbindungen an. Es galt zu überprüfen, ob eine Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und Strukturchemie des Hauptgruppenelements im Komplex besteht. Ausserdem sollte die Anzahl unterschiedlich gebundener Tellur-Atome in solchen Komplexen einfach zu bestimmen sein.

Tellur-Komplexe

Bislang sind lediglich von Rauchfuss et al. ^{125}Te -NMR-Daten von substituentenfreiem Tellur in Übergangsmetall-Clusterverbindungen ermittelt worden [12–18]. Diese Autoren fanden für die chemische Verschiebung einen Bereich von ca. 2100 ppm. *Arachno*-Cluster zeigen Resonanzen bei $\delta -900 \pm 75$ ppm, *nido*-Cluster bei $\delta +1100 \pm 25$ ppm. Rauchfuss fand keine Verbindung mit einer ^{125}Te -Kernresonanz im Zwischenbereich von immerhin ca. 1800 ppm. Er kam zur Schlussfolgerung, dass die chemische Verschiebung keine Funktion der Gerüstelektronenzahl ist, sondern vielmehr vom Tellur–Tellur-Abstand abhängt [18]. Er vermutet eine dadurch bewirkte magnetische Anisotropie, worauf die chemische Verschiebung des Metalloids Tellur reagieren soll.

Die ^{125}Te -NMR-Daten der von uns untersuchten Tellurverbindungen einschliesslich wichtiger Referenzverbindungen sind in Tab. 1 aufgelistet.

Nach Tab. 1 umfassen die ^{125}Te -NMR-Daten einen Bereich von 2000 ppm. Verbindungen mit Te-Brücken des Typs $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{CO})_3]_2$ (**16–18**) ohne Metall–Metall-Bindung weisen chemische Verschiebungen bei $\delta \approx -1100$ ppm auf. Ein Trend von Chrom über Molybdän zu Wolfram besteht nicht. Methylierung der Tellurbrücke führt zu einer Tieffeldverschiebung um ca. 900 ppm (!), was auf den ersten Blick die stark reduzierte Elektronendichte am brückenständigen Tellur des Kations widerzuspiegeln scheint.

Im Gegensatz dazu hat die einzige bisher bekannte Verbindung **13** mit einer Te_1 -Brücke und einer Metall–Metall-Bindung (Re–Re) eine völlig andere chemische Verschiebung ($\delta +613.7$ ppm). Dieser Sachverhalt zeigt erneut, dass diese nicht mit der strukturellen Anordnung des Tellurs im Komplex korrelierbar ist. In **13** bewirkt die Methylierung der Tellurbrücke zum Komplex **20** keine signifikante Änderung der Signallage. Somit ist die chemische Verschiebung weder eine einfache Funktion der Koordinationszahl noch der am Telluratome lokalisierten Elektronendichte.

Von den Komplexen mit Te_2 -Brücken zeigt der *CrFe*-Komplex **15** zwei eng benachbarte Tellursignale ($\delta -1005.5, -1044.5$ ppm). Zwar ist eine Zuordnung nicht möglich, aber es zeigt sich, dass mittels der ^{125}Te -NMR-Spektroskopie leicht die Anzahl verschiedenartig gebundener Telluratome festgestellt werden kann. Die strukturell gleichartig aufgebaute *ReRe*-Verbindung **12** hat zwei sehr unterschiedliche, tieffeldverschobene Tellurresonanzen ($\delta -200.3, +434.4$ ppm), was aus den unterschiedlichen Bindungsverhältnissen in beiden Komplexen resultiert: Im *CrFe*-Fall **15** liegt formal eine *FeTe*-Einfachbindung vor, während die *ReTe*-Bindung in **12** eindeutig Mehrfachbindungscharakter aufweist ($d(\text{ReTe})$ 263 pm) [19,11]. Die Mehrfachbindungsanteile sollten den paramagnetischen Anteil der chemischen Verschiebung erhöhen und eine Verschiebung in den "paramagnetischen" (Tieffeld)-Bereich des Spektrums bewirken. Dies bestätigt sich beim Vergleich von **12** und **15**. Gleiches gilt für die *Mn₂ReTe₂*-Verbindung **22**; sie besitzt zwei *MnTe*-Mehrfachbindungen ($d(\text{MnTe})$ 252 pm) und eine chemische Verschiebung von $\delta +848.0$ ppm (Tab. 1).

Tabelle 1

^{125}Te -NMR-Daten von Komplexen mit substituentenfreiem Tellur (δ -Werte in ppm; Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, Cp* = $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$)

Verbindung		$\delta(^{125}\text{Te})$	Solvens/Temp. ($^\circ\text{C}$) ^a	Ref.
Cp ₂ Mo ₂ FeTe ₂ (CO) ₇	(2)	-1092	CDCl ₃	16
CpCoFe ₂ Te ₂ (CO) ₆	(3)	1103	-	15
(CO) ₆ Fe ₂ Te ₂ CoCp(CO)	(4)	-825	-	15
Fe ₃ (μ_3 -Te) ₂ (CO) ₉	(5)	1123	CDCl ₃	12
Fe ₃ Te ₂ (CO) ₉ PPh ₃	(6)	-887	CDCl ₃	14
		-938		
Fe ₃ Te ₂ (CO) ₈ PPh ₃	(7)	1062	CDCl ₃	14
CpRhFe ₂ Te ₂ (CO) ₇	(8)	-973	CDCl ₃	14
CpRhFe ₂ Te ₂ (CO) ₆	(9)	1081	CDCl ₃	14
		1109		
CpRhFe ₂ Te ₂ (CO) ₆ PPh ₃	(10)	-925	CDCl ₃	14
Fe ₂ (μ -Te) ₂ (CO) ₆	(11)	-733	CDCl ₃	14
($\mu, \eta^1: \eta^2$ -Te ₂)[Cp*Re(CO) ₂] ₂	(12)	-200.3	Toluol	19
		434.4		
(μ -Te)[Cp*Re(CO) ₂] ₂	(13)	613.7	Toluol	19
(μ -Te ₂)[Cp*Re(CO) ₂] ₂	(14)	-510.0	Toluol	19
(μ -Te ₂)[Cp ₂ CrFe(CO) ₄]	(15)	-1005.5	Toluol	11
		-1044.5		
(μ -Te)[CpCr(CO) ₃] ₂	(16)	-1005.7	Toluol	7
(μ -Te)[CpM α (CO) ₃] ₂	(17)	-1290.9	Toluol	7
(μ -Te)[Cp*W(CO) ₃] ₂	(18)	-1097.8	Toluol	7
[(μ -TeCH ₃){CpCr(CO) ₃] ₂] ⁺ PF ₆ ⁻	(19)	-122.0	Aceton	7
[(μ -TeCH ₃){Cp*Re(CO) ₂] ₂] ⁺ PF ₆ ⁻	(20)	568.4	Aceton	19
Cp*Re(CO) ₂ H(TeH) (<i>trans</i>)	(21)	-901.3 ^b	Toluol/-30	19
[μ_3 -{(η^1, η^1): η^2 -Te ₂ }- [CpMn(CO) ₂] ₂ Cp*Re(CO) ₂]	(22)	848.0	Toluol	19

^a Bei fehlender Angabe: normale Spektrometertemperatur (25–30 $^\circ\text{C}$). *Experimentalangaben*: Alle NMR-spektroskopisch vermessenen Verbindungen wurden nach publizierten Vorschriften synthetisiert (vgl. Text und Tabellen). Die ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer der Fa. JEOL (Typ JNM-270) bei einer Messfrequenz von 51.525 MHz (^{77}Se) bzw. 85.348 MHz (^{125}Te) aufgenommen. Alle δ -Werte (ppm) sind auf externe (CH₃)₂Se- bzw. (CH₃)₂Te-Standards bezogen, denen 15 Vol.-% Toluol-*d*₈ für Lockzwecke zugefügt wurde. Den Lösungsmitteln wurden wenige Tropfen des gleichen deuterierten Lösungsmittels (für Lockzwecke) zugefügt. Alle Spektren wurden mit einem Pulswinkel von 45 $^\circ$ und einem Pulsdelay von 1.5 s aufgenommen. ^b $^1J\{^{125}\text{Te}, ^1\text{H}\}$ 151 Hz; $^2J\{^{125}\text{Te}, ^1\text{H}\}$ 16 Hz.

Die ^{125}Te -NMR-Daten lassen somit keine Korrelation von Strukturvarianten mit den chemischen Verschiebungen in Tellurverbindungen erkennen. Eine einfache Interpretation der Metallkern-NMR-Verschiebung über Ladungsdichteeffekte allein ist nicht möglich. Offenbar ist der paramagnetische Verschiebungsanteil von erheblicher Bedeutung. Dieser ist in erster Näherung proportional zu $1/\Delta E$, wobei ΔE die HOMO/LUMO-Energiedifferenz darstellt [20,21]. Somit gibt es Hinweise für eine grobe Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Farbe der Verbindungen. Dies regt zur Korrelation von ^{125}Te -NMR-Daten mit den UV-Absorptionen der Komplexe an, die aber in dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden, da bisher zu wenig strukturell gleichartige oder ähnliche Verbindungen bekannt sind.

Ein überzeugendes Beispiel für die Nützlichkeit von Heterokern-NMR-Untersuchungen bietet die Verbindung $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{H})(\text{TeH})$ (**21**) [19]. Im ^1H -breitbandentkoppelten ^{125}Te -NMR-Spektrum tritt eine Resonanzlinie bei $\delta -901.3$ ppm auf. Das protonengekoppelte Spektrum zeigt ein Dublett von Dubletts mit $^1J\{^{125}\text{Te}, ^1\text{H}\}$ 151 Hz für die Kopplung des Tellurs mit dem direkt gebundenen Wasserstoff und mit $^2J\{^{125}\text{Te}, ^1\text{H}\}$ 16 Hz für die Kopplung mit dem rheniumständigen Wasserstoffatom. Die $^{125}\text{Te}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstante beträgt in TeH_2 59 Hz [22]; Zweibindungskopplungen haben die typische Größenordnung von ca. 21 Hz [23], was mit dem für **21** gefundenen Wert gut übereinstimmt.

Selen-Komplexe

Bislang waren nur drei Verbindungen mit substituentenfreiem Selen durch ^{77}Se -NMR-Spektroskopie vermessen worden [13,24]. Diese sind mit den von uns untersuchten neuen Verbindungen in Tab. 2 aufgeführt. Auch hier erscheint eine Korrelation zwischen Strukturvarianten und chemischer Verschiebung nicht ohne weiteres möglich [25,26]. Gleichwohl lassen sich mittels der recht empfindlichen ^{77}Se -NMR-Spektroskopie Präsenz und Anzahl der nichtäquivalenten Selenatome in Komplexverbindungen leicht bestimmen. Die ungefähren Resonanzlagen der vermessenen Verbindungen sind grob vergleichbar mit jenen der Tellur-Analoga, doch ist für weitergehende Aussagen das verfügbare Datenmaterial immer noch zu schmal.

Erstaunlicherweise konnten keine ^{77}Se - bzw. ^{125}Te -NMR-Signale für die (ebenfalls diamagnetischen) Verbindungen $(\mu_3\text{-Te})[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_3$ [27], $(\mu\text{-Te})[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ [3] und $(\mu\text{-Se})[\text{CpCr}(\text{CO})_2]_2$ [4] aufgefunden werden. Im Falle der Manganverbindungen ist das Hauptgruppenelement an den Quadrupolkern ^{55}Mn ($I = 5/2$, 100%) gebunden, was eine effektive, sehr schnelle Relaxation über den Quadrupol-Relaxationsmechanismus bewirkt und extrem breite, sich nicht mehr aus dem Grundrauschen abhebende Linien erzeugt. Dies trifft allerdings nicht auf die

Tabelle 2

^{77}Se -NMR-Daten von Komplexen mit substituentenfreiem Selen (δ -Werte in ppm bei 25–30 °C; Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)

Verbindung		$\delta(^{77}\text{Se})$	Solvens	Ref.
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu_3\text{-Se})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$	(23)	-483	CDCl_3	13
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu_2\text{-Se})_2$	(24)	-183	CDCl_3	13
$(\mu\text{-Se}_2)[(\text{t-BuCp})_2\text{Zr}]_2$	(25)	802.6	CDCl_3	24
$(\mu\text{-Se}_2)[\text{Cp}_2\text{CrFe}(\text{CO})_4]$	(26)	38.2	Toluol	11
		61.4		
$(\mu\text{-Se}_2)[\text{CpCr}(\text{CO})_2]_2$	(27)	-258.5	Toluol	4
$(\mu\text{-Se})[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$	(28)	-899.9	THF	25
$(\mu\text{-Se})[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$	(29)	-619.6	Toluol	7
$(\mu\text{-Se})_2[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$	(30)	45.4	Toluol	7
$[(\mu\text{-SeCH}_3)(\text{CpFe}(\text{CO})_2)_2]^+ \text{PF}_6^-$	(31)	-260.0	Aceton	7
$\text{CpW}(\text{CO})_3\text{SeH}$	(33)	-710.9 ^a	Toluol	26

^a Kopplungskonstanten: $^1J(^{77}\text{Se}, ^1\text{H})$ 5.3 Hz; $^1J(^{183}\text{W}, ^{77}\text{Se})$ 14.4 Hz; $^3J(^{77}\text{Se}, ^1\text{H})$ 0.85 Hz.

lineare Chrom--Selen-Verbindung zu, so dass deren seltsames NMR-Verhalten zunächst rätselhaft bleibt [28*].

Dank

Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium H.-J. K.), die Deutsche Forschungsgemeinschaft und das Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt, wofür wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen. Ebenso danken wir Herrn Dr. Ch. Hecht und Herrn Dr. J. Rohrmann für die Bereitstellung der untersuchten Substanzen.

Literatur

- 1 H.-J. Kneuper, P. Härter und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 353.
- 2 Übersichtsartikel: W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 56.
- 3 W.A. Herrmann, Ch. Hecht, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 686.
- 4 W.A. Herrmann, J. Rohrmann und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) C1.
- 5 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 221.
- 6 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, H. Nöth, Ch.K. Narula, I. Bernal und M. Draux, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 189.
- 7 W.A. Herrmann, J. Rohrmann und Ch. Hecht, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 53.
- 8 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 175.
- 9 W.A. Herrmann und J. Rohrmann, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1437.
- 10 W.A. Herrmann, Ch. Hecht und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 309.
- 11 Ch. Hecht, Dissertation, Technische Universität München 1987.
- 12 D.A. Lesch und T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3583.
- 13 V.W. Day, D.A. Lesch und T.B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1290.
- 14 D.A. Lesch und T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1854.
- 15 L.E. Bogan Jr., D.A. Lesch und T.B. Rauchfuss, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 429.
- 16 L.E. Bogan Jr., T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3843.
- 17 L.E. Bogan Jr., T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 3720.
- 18 L.E. Bogan Jr., G.R. Clark und T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4050.
- 19 W.A. Herrmann, Ch. Hecht, E. Herdtweck und H.-J. Kneuper, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 464.
- 20 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun: ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1984, S. 78 ff.
- 21 R.K. Harris und B.E. Mann: *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, 1978.
- 22 C. Glidewell, D.W.A. Rankin und G.M. Sheldrick, *Trans. Faraday Soc.*, 65 (1969) 1409.
- 23 Vgl. Ref. [21], S. 415.
- 24 P. Granger, B. Gautheron, G. Tainturier und P. Pouly, *Org. Magn. Res.*, 22 (1984) 701.
- 25 M.A. Jennings und A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 231.
- 26 W.A. Herrmann, R. Fischer und H.-J. Kneuper, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 365.
- 27 M. Herberhold, D. Reiner und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 59.
- 28 Das Signal wurde in einem Bereich von ± 10000 ppm erfolglos gesucht. Messparameter: +30 °C, ca. 0.4 molare Lösung in Toluol/Toluol-*d*₈, 30°-Puls, Pulsdelay 5 s, 150000 Hz spektrale Breite, 32K Datenpunkte, Exponential Weighting-Factor 10–30 Hz, jeweils mindestens 500 scans.

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