

Journal of Organometallic Chemistry, 396 (1990) 315–326
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 20988

Bis(cyclopentadienyl)technetium(III)chlorid und Tris(cyclopentadienyl)technetium(III), neue metallorganische Verbindungen des dreiwertigen Technetiums

Christos Apostolidis ^a, Basil Kanellakopoulos ^{b*}, Ralph Maier ^b, Jean Rebizant ^a,
 Manfred L. Ziegler ^{c*}

^a *Europäisches Institut für Transurane, Postfach 2340, D-7500 Karlsruhe (B.R.D.)*

^b *Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie, Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe (B.R.D.)*

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

Eingegangen den 4. April 1990

Abstract

Technetium tetrachloride reacts with potassium cyclopentadienide in tetrahydrofuran to give the diamagnetic, air-stable $(C_5H_5)_2TcCl$ (**1**). Single crystal X-ray diffraction analysis shows a short ring–metal distance of 187.7(5) pm, which is comparable with the corresponding distance in nickelocene, indicating high covalency. Reaction of the compound with KC_5H_5 gives the red $(C_5H_5)_3Tc$ (**4**), in which one cyclopentadienyl ring is σ -bonded. Mass spectroscopic investigations of the latter compound give evidence for the existence of $(C_5H_5)_4Tc$. The reactivity of $(C_5H_5)_2TcCl$ is discussed.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Technetiumtetrachlorid mit Kaliumcyclopentadienyl in Tetrahydrofuran führt zum rotbraunen, an der Luft stabilen, diamagnetischen $(C_5H_5)_2TcCl$ (**1**). Die Röntgenstrukturanalyse ergibt einen kurzen Ring–Metall-Abstand von 187.7(5) pm, der mit dem entsprechenden Abstand im Nickelocen vergleichbar ist. Dies deutet auf das Vorliegen einer starken kovalenten Ring–Metall-Bindung hin. Die Verbindung reagiert mit KC_5H_5 zum $(C_5H_5)_3Tc$ (**4**), dessen massenspektroskopische Untersuchung auf die Existenz von $(C_5H_5)_4Tc$ hindeutet. Die Reaktivität von $(C_5H_5)_2TcCl$ wird diskutiert.

Einführung

Frühere Versuche zur Synthese von metallorganischen Verbindungen des künstlichen Elementes Technetium hatten als Ziel die Synthese von Technetocen

[1,2]. Obwohl Technetiumtetrachlorid und Natriumcyclopentadienyl als Ausgangsreaktanten dienten, wurde stets ein Überschuß an NaBH_4 als Reduktionsmittel verwendet, um zum gewünschten Produkt des niederwertigen Technetiums zu gelangen. Die isolierten Produkte waren dimeres Technetocen $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Tc}]_2$ [1] und Bis(cyclopentadienyl)technetium(III)hydrid $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TcH}$ [2].

Wir berichten hier über die erste Synthese der Titelkomplexe, über die Kristall- und Molekülstruktur von **1** sowie über seine Eigenschaften und Reaktivität.

Ergebnisse und Diskussion

*Bildung und Eigenschaften von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TcCl}$ (**1**)*

Aus der Reaktion zwischen TcCl_4 und KCp (Molverhältnis 1:2) in siedendem Tetrahydrofuran konnten wir durch Extraktion des getrockneten Reaktionsgutes mit n-Pentan, rotbraune, nadelförmige Kristalle isolieren. Elementaranalyse, infrarot- und massenspektroskopische Untersuchungen, Molgewichtsmessungen und schließlich eine Röntgenstrukturanalyse bestätigten die empirische Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{TcCl}$ der Titelverbindung **1**.

Die Verbindung ist gut löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und polaren Lösungsmitteln, dagegen schwerlöslich in nicht polaren Reagentien und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Sie sublimiert unzersetzt unter Vakuum (5 Torr, 130°C) und schlägt sich an den kalten Stellen des Sublimationsrohres in Form von prismatischen, tief braunrot gefärbten Kristallen von mehreren Millimetern Länge nieder. Sie schmilzt bei $220\text{--}221^\circ\text{C}$ unter leichter Zersetzung.

Die Elektronenabsorptionsspektren von **1** in Tetrahydrofuran und in Benzol sind nahezu identisch, was darauf hinweist, daß **1** keine Addukte mit dem polaren Tetrahydrofuran bildet. Das Absorptionsspektrum zeigt Absorptionsmaxima bei 625 ($16,000\text{ cm}^{-1}$; $\epsilon = 38.2$), 372 ($26,882\text{ cm}^{-1}$; $\epsilon = 350$), 308 ($32,467\text{ cm}^{-1}$; $\epsilon = 586$) und 291.5 nm ($34,305\text{ cm}^{-1}$; $\epsilon = 1496$).

Das Infrarotspektrum, aufgenommen an KBr-Preßlingen, zeigt Absorptionsbanden bei 3093/3080 (CH-Valenz), 1445 / 1420 (ω -CC-Val), 1398 (CC-Val), 1360 / 1349 (CC-Def), 1253 (CH), 1160 (CH), 1109 (CH-Def), 1058 / 1048 (CCC-Def), 1010 (CH-Def), 940, 925 (CH), 898, 825, und 798/781 (CH-Def) cm^{-1} . Dazu treten die Skelettschwingungen des Moleküls auf, die zusammen mit ihrer Zuordnung in Tab. 1 zusammengefasst sind.

Das ^1H -NMR Spektrum von **1** in C_6D_6 zeigt nur ein scharfes Signal bei 4.19 ppm (Standard TMS) mit einer Halbwertsbreite von 1.16 Hz [3]. Das Molgewicht, gemessen an benzolischen Lösungen verschiedener Tc-Konzentrationen zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ und $9 \cdot 10^{-3}\text{ mol l}^{-1}$, beträgt 264 ± 3 , einen Wert der mit dem für Cp_2TcCl berechneten Wert von 264.64 übereinstimmt. Innerhalb des untersuchten Konzentrationbereiches wurde keinerlei Tendenz zur Assoziationsbildung beobachtet.

Wie aus der 18-Elektronenregel erwartet bleibt die Verbindung im untersuchten Temperaturbereich zwischen 1.3 und 300 K diamagnetisch [4]. Zwischen Raumtemperatur und ca. 16 K bleibt die molare diamagnetische Suszeptibilität konstant ($\chi_m = (-163 \pm 5) \cdot 10^{-6}\text{ emu}$). Bei tieferen Temperaturen sinkt der Diamagnetismus mit abnehmender Temperatur monoton ab ($\chi_m = -132 \cdot 10^{-6}\text{ emu}$ bei der Temperatur des flüssigen Heliums und $-128 \cdot 10^{-6}\text{ emu}$ bei der tiefsten Temperatur von 1.3 K), was offensichtlich auf die Spuren des an den Wänden des

Tabelle 1

Gerüstschwingungsfrequenzen von Cp_2TcCl

Molekül (Symmetrie)	Zuordnung					
$\begin{array}{c} \text{Y}-\text{X} \begin{array}{l} \nearrow \text{Y} \\ \searrow \text{Y} \end{array} \\ (D_{3h}) \end{array}$	$\nu_1(A'_1)$	$\nu_2(A''_2)$	$\nu_3(E')$		$\nu_4(E')$	
	$\nu_5(X-Y)$	$\pi(X-Y_3)$	$\nu_6(X-Y)$		$\delta_d(Y-X-Y)$	
$\begin{array}{c} \text{Cp} \\ \diagup \\ \text{Tc}-\text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cp} \end{array}$						
(C_{2v})	$\nu_1(A_1)$	$\nu_6(B_1)$	$\nu_2(A_1)$	$\nu_4(B_2)$	$\nu_3(A_1)$	$\nu_5(B_2)$
	$\nu(\text{Tc}-\text{Cl})$	$\pi(\text{Cl}-\text{Tc}-\text{Cp}_2)$	$\nu_5(\text{Tc}-\text{Cp})$	$\nu_{as}(\text{Tc}-\text{Cp})$	$\delta_s(\text{Cl}-\text{Tc}-\text{Cp})$	$\delta_{as}(\text{Cl}-\text{Tc}-\text{Cp})$
$\nu(\text{cm}^{-1})$	425	360	468	840	388	268

Probenbehälters anhaftenden Sauerstoffs zurückzuführen ist. Geringfügige ferromagnetische Verunreinigung der gemessenen Probe ist auszuschließen, weil keinerlei Feldabhängigkeit der diamagnetischen Suszeptibilität für externe magnetische Felder zwischen 50 und 16.000 Oe beobachtet wurde.

EI-massenspektroskopische Untersuchungen [5] bestätigten die Molgewichtsmessungen und zeigten, daß **1** auch in der Gasphase monomer vorliegt. Das Fragmentierungsmuster bei 50 °C zeigt folgende m/z Werte (relative Intensitäten in Klammern): Cp_2TcCl^+ (68.9), Cp_2Tc^+ (100), CpTcCl^+ (27.6). Bis zu $m/z = 600$ wurden keine weiteren Spezies registriert.

Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von **1** zeigen, daß in der Elementarzelle diskrete Moleküle vorliegen. Die zwei Cyclopentadienylringe sind zentrosymmetrisch zum Technetium gebunden. Der mittlere Cp-Tc-Abstand beträgt 187.7(5) pm, der Winkel Cp-Tc-Cl 108.79(8) und 107.47(8)°. Die zwei Fünfringe bilden mit dem Tc einen Winkel von 143.76°. Ringzentren, Tc- und Chloridion liegen in einer Ebene, so daß das Molekül eine quasi C_{2v} -Symmetrie aufweist (Fig. 1). Der Tc-C-Abstand variiert zwischen 220 und 228 pm, die C-C-Abstände der

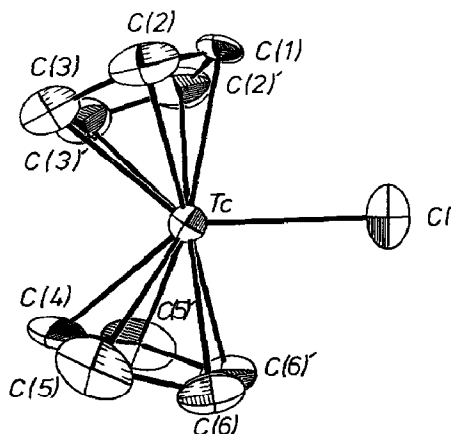
Fig. 1. Die Molekülstruktur von Cp_2TcCl .

Tabelle 2

Positionenparameter mit Standardabweichungen in Cp₂TcCl^a

Atom	x	y	z	B(Å ²)
Tc	0.250	0.26169(4)	0.513 ^b	2.06(1)
Cl	0.250	0.2534(3)	0.1822(4)	4.38(8)
C(1)	0.250	0.0941(5)	0.461(1)	6.4(4)
C(2)	0.123(1)	0.1201(5)	0.558(1)	5.1(2)
C(3)	0.171(1)	0.1572(6)	0.725(1)	4.1(2)
C(4)	0.250	0.3722(7)	0.733(2)	4.3(3)
C(5)	0.1222(7)	0.3923(7)	0.627(1)	4.3(2)
C(6)	0.1706(7)	0.4165(5)	0.451(1)	3.1(1)
H(1)	0.250	0.0631	0.3452	5 ^c
H(2)	0.0249	0.1137	0.5181	5 ^c
H(3)	0.1102	0.1787	0.8213	5 ^c
H(4)	0.250	0.3491	0.8544	5 ^c
H(5)	0.0235	0.3898	0.6676	5 ^c
H(6)	0.1096	0.4303	0.3501	5 ^c

^a Anisotrop verfeinerte Atome sind in Form der isotrop äquivalenten Verschiebungsparameter definiert als: $(4/3) [a^2 \cdot B_{1,1} + b^2 \cdot B_{2,2} + c^2 \cdot B_{3,3} + ab(\cos \gamma) \cdot B_{1,2} + ac(\cos \beta) \cdot B_{1,3} + bc(\cos \alpha) \cdot B_{2,3}]$. ^b Die z-Koordinate des Tc wurde festgehalten als Ursprung des Koordinatensystems. ^c Diese Atome wurden in idealisierten Positionen fixiert und nicht verfeinert.

Fünfringer liegen im Bereich zwischen 141 und 145 pm. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) sind in den Tabellen 2 und 3 aufgelistet.

Das Dipolmoment von 1 wurde in benzolischen Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen zu 5.16 ± 0.05 D gemessen. Der experimentell erhaltene Wert stimmt gut mit dem anhand der kristallographischen Daten nach der untenstehenden Gleichung berechneten Wert überein:

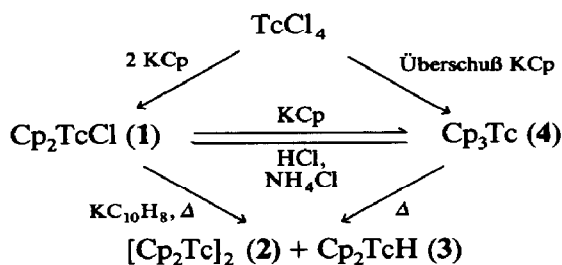
$$\mu = 2q_{\text{eff(Ring)}} \cdot r_{\text{M-Zentr}} \cdot \cos(a/2) + q_{\text{eff(Cl)}} \cdot r_{\text{M-Cl}}$$

Tabelle 3

Bindungsabstände in Å und Winkel in Grad in Cp₂TcCl^a

Abstände			
Tc-Cl	2.450(3)	Tc-Cp(II)	1.8725(5)
Tc-C(1)	2.258(7)	C(1)-C(2)	1.40(1)
Tc-C(2)	2.233(8)	C(2)-C(3)	1.41(1)
Tc-C(3)	2.215(9)	C(3)-C(3)'	1.44(1)
Tc-C(4)	2.19(1)	C(4)-C(5)	1.43(2)
Tc-C(5)	2.256(9)	C(5)-C(6)	1.41(1)
Tc-C(6)	2.228(7)	C(6)-C(6)'	1.46(1)
Tc-Cp(I)	1.8810(5)		
Winkel			
Cl-Tc-Cp(I)	108.79(8)	C(2)-C(3)-C(3)'	108.2(8)
Cl-Tc-Cp(II)	107.47(8)	C(5)-C(4)-C(5)'	108.9(9)
Cp(I)-Tc-Cp(II)	143.76	C(4)-C(5)-C(6)	107.0(7)
C(2)-C(1)-C(2)'	110.9(8)	C(5)-C(6)-C(6)'	108.2(7)
C(1)-C(2)-C(3)	106.3(8)		

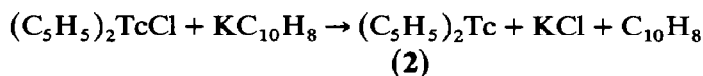
^a Cp(I) bedeutet das Zentrum des Ringes C(1)-C(2)⋯, Cp(II) das Zentrum des Ringes C(4)-C(5)⋯ C(i)' Atome werden zu ihren äquivalenten Atomen C(i) durch 0.5 - x, y, z transponiert.



Schema 1. Reaktionen TcCl_4 mit KCp .

Mit: $q_{\text{eff(Ring)}} = -1 e^-$, um die Ringaromatizität zu gewährleisten, $q_{\text{eff(Cl)}} = 0.922 e^-$ *, $\alpha = \text{Ring-Tc-Ring-Winkel} = 143.76^\circ$, $r_{\text{M-Zentr.}} = 187.7$ und $r_{\text{M-Cl}} = 245.0$ pm ergibt sich ein Wert von 5.22 ± 0.05 D.

Mit Kaliumnaphthalid in THF läßt sich aus 1 das Chlorid-Ion unter Bildung von Cp_2Tc abspalten:



Nach Entfernung des Lösungsmittels und des Naphthalins werden durch Sublimation des getrockneten Rückstandes, bei Temperaturen oberhalb 200°C unter Vakuum, zwei Sublimationszonen erhalten: bernsteinfarbene nadelförmige Kristalle von dimerem Cp_2Tc (2) und goldfarbene, kompakte, prismatische Kristalle von Cp_2TcH (3). Beide Verbindungen konnten durch massenspektroskopische Untersuchung eindeutig identifiziert werden (Schema 1).

Bei Erwärmen einer Lösung von 1 und LiCH_3 in Tetrahydrofuran ändert sich die rote Farbe nach grün. Durch Sublimation des vom Lösungsmittel befreiten Reaktionsgutes bei 120°C unter Vakuum wird ein öliges Sublimat erhalten, dessen Schwingungsspektrum neben den für zentrosymmetrisch gebundene Cyclopentadienylringe typischen CH-Banden, CH_3 -Absorptionen zeigt.

Bildung und Eigenschaften von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Tc}$ (4)

Läßt man 1 mit KCp (Molverhältnis 1 : 1) in Tetrahydrofuran reagieren, ändert sich die braunrote Farbe der Lösung nach hellrot. Aus dem getrockneten Reaktionsgut läßt sich durch Extraktion mit n-Pentan eine äußerst luftempfindliche kristalline Substanz isolieren, deren Tc-Analyse, infrarot- und massenspektroskopische Untersuchungen das Vorliegen von Tris(cyclopentadienyl)technetium(III), $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Tc}$ (4), bestätigen. Aus den infrarotspektroskopischen Untersuchungen läßt sich schließen, daß einer der drei Ringe in 4 σ -gebunden ist. Diese Annahme wird durch Ladungsberechnungen aufgrund der räumlichen Verhältnisse, sowie durch die $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen bekräftigt.

Die gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit äußerst empfindliche Verbindung ist in allen organischen Reagenzien mit roter Farbe leicht löslich.

* Als effektive Ladung für das Chlorid-Ion wurde der entsprechende Wert aus chloridhaltigen metallorganischen Verbindungen des Zirkons, z.B. Cp_2ZrCl_2 entnommen. Es konnte gezeigt werden, daß innerhalb einer Gruppe des Periodensystems, die effektive Ladung eines Liganden sich mit zunehmender Ordnungszahl des Zentralions kaum ändert [6].

Tabelle 4

Massenspektroskopische Daten von Cp₃Tc; Relative Intensitäten

<i>m/z</i>	Fragment	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
354.40	C ₂₀ H ₁₅ Tc		0.53	0.73	38.87
355.06	C ₂₀ H ₁₆ Tc	–	–	–	16.96
356.09	C ₂₀ H ₁₇ Tc	–	–	0.61	31.71
357.90	C ₂₀ H ₁₈ Tc	–	1.19	1.41	81.78
359.40	C ₂₀ H ₂₀ Tc	–	1.65	2.39	100.00
360.39	C ₂₀ H ₂₁ Tc	–	–	–	20.41
361.39	C ₂₀ H ₂₂ Tc	–	1.03	1.40	41.91
362.12	C ₂₀ H ₂₃ Tc	–	–	–	10.08
363.41	C ₂₀ H ₂₄ Tc	–	0.61	1.11	19.67
289.24	C ₁₅ H ₁₀ Tc	–	–	7.50	10.01
290.25	C ₁₅ H ₁₁ Tc	12.58	10.03	10.98	11.06
291.20	C ₁₅ H ₁₂ Tc	–	–	–	9.77
292.21	C ₁₅ H ₁₃ Tc	100.00	100.00	100.00	90.94
293.10	C ₁₅ H ₁₄ Tc	21.05	21.07	22.74	49.22
294.06	C ₁₅ H ₁₅ Tc	18.90	24.06	26.44	27.55
295.09	C ₁₅ H ₁₆ Tc	5.31	–	–	17.51
296.20	C ₁₅ H ₁₇ Tc	35.25	60.10	72.81	32.17
297.12	C ₁₅ H ₁₈ Tc	5.95	8.78	10.19	5.79
227.01	C ₁₀ H ₈ Tc	–	–	1.46	5.10
229.02	C ₁₀ H ₁₀ Tc	13.14	14.29	15.54	26.28
230.03	C ₁₀ H ₁₁ Tc	4.03	1.97	2.12	4.93
163.08	C ₅ H ₆ Tc	1.99	1.55	1.75	–
164.01	C ₅ H ₅ Tc	14.91	15.89	16.81	20.03
165.08	C ₅ H ₆ Tc	8.47	–	–	9.67
167.09	C ₅ H ₈ Tc	6.96	–	1.95	7.78
168.19	C ₅ H ₉ Tc	–	–	–	5.89
99	Tc	1.88	8.00	9.56	30.10

Das Infrarotspektrum von **4**, aufgenommen an KBr-Preßlingen, zeigt Absorptionsbanden bei 3078(m), 2938/2918 (m), 2840(sh), 1468(s), 1433(m), 1418(sh), 1400(s), 1380/1375(sh,m), 1365(m), 1340(m), 1308(m), 1255(w), 1193(sh,br), 1098(ss), 1078(m) 1067(m), 1050(m), 1028(m), 999(ss), 959(m) 910(sh), 893(ss), 858(m), 831(m), 810(m) 779(sh), 772(ss), 767(m), 738(s), 682(w), 651(m), 600(m), 500(w), 483, 461, 428, 418(sh) 395(w), 350(m), 295(w) und 225(w) cm⁻¹.

Das Elektronenabsorptionsspektrum einer Lösung von **4** in n-Pentan zeigt Absorptionsmaxima bei 481 (= 20790 cm⁻¹), 287 (= 34843 cm⁻¹), 265 (sh, = 37736 cm⁻¹), 257 (= 38910 cm⁻¹), 252 (= 39682 cm⁻¹) und 245 nm (= 40650 cm⁻¹) auf, mit einem Intensitätsverhältnis 5 : 100 : 72 : 70 : 66 : 60.

Massenspektroskopische Untersuchungen bestätigen die aus ¹H-NMR-Messungen über die Bindungsverhältnisse gewonnenen Daten. Während das Fragmentierungsmuster von **1** die zu erwarteten Bruchstücke zeigt, werden bei **4** (*m* ± *n*)/*z* (*n* = 1 bis 5) Fragmente registriert, deren relativen Intensitäten mit steigender Temperatur zunehmen. Oberhalb 60 °C erscheinen im Massenspektrum charakteristische Fragmente für Cp₄Tc⁺, wobei der Molekülpeak die stärkste Intensität aufweist (Tabelle 4). Cp₃Tc reagiert mit HCl zu **1** und Cyclopentadien, mit NH₄Cl [7] zu **1**, NH₃ und Cyclopentadien (Schema 1).

Tabelle 5

Korrelation zwischen Ionenradius des Zentralions und Cp–M-Abstand in einigen Cp-haltigen metallorganischen Verbindungen der Übergangsmetallionen

El. Konfig.	Verbindung	Cp–M (pm)	Ionenradius (pm)	Lit.
3d ⁰	Cp ₃ Sc	218.7	87(VIII);74.5(VI)	8
	(Cp ₂ ScCl) ₂	217.7	87(VIII);74.5(VI)	9
3d ¹	Cp ₂ TiCp	204;206	67(VI)	10
	Cp ₂ TiBH ₄	203	67(VI)	11
	(Cp ₂ TiCl) ₂	205	67(VI)	12
3d ²	Cp ₂ Ti(CO) ₂	201.8;203.2	86(VI)	12
	[Cp ₂ V(CO)] ⁺	192;194	64(VI)	13
	Cp ₂ VCl	194.4	64(VI)	14
3d ⁵	Cp ₂ FeX	170	55(VI)	15
3d ⁶	Cp ₂ Fe	166.3	61(VI)	16
3d ⁸	Cp ₂ Ni	185.0	69(VI)	17
4d ⁰	Cp ₃ Y · THF	243.8;245.3	90(VI);107.5(IX)	18
4d ²	Cp ₂ Zr(CO) ₂	218.4		13
4d ⁴	Cp ₂ TcCl	187.7	61	d.A.
5d ²	Cp ₂ Hf(CO) ₂	215.0;217.0		19
4f ⁰	Cp ₃ La · THF	277.5	103.2(VI);127.0(X)	18
4f ¹	MeCp ₃ Ce	254.0	101.0	20
4f ⁶	(Me ₅ C ₅) ₂ Sm · OC ₆ HMe ₄	253.6	122.0(VI)	21
4f ¹³	Cp ₃ Yb	235.2	87(VI);104(IX)	22
5f ²	Cp ₃ UF	245.6	89(VI);105(IX)	23

Die experimentellen Befunde zeigen, daß Cp₂TcCl, eine stabile leicht zu synthetisierende Verbindung des dreiwertigen Technetiums ist. Cp₂TcCl stellt eine interessante Ausgangsverbindung für wichtige weitere Synthesen dar; das Chlorid-Ion läßt sich leicht durch andere Liganden substituieren, und die Stabilität der Cp₂Tc⁺-Einheit eröffnet neue Möglichkeiten, um die katalytische Wirkung des dreiwertigen Technetiums in der organischen Synthese zu untersuchen. Der kurze Cp–Tc-Abstand von 187.7(5) pm stabilisiert die Cp₂Tc⁺-Einheit (Tabelle 5).

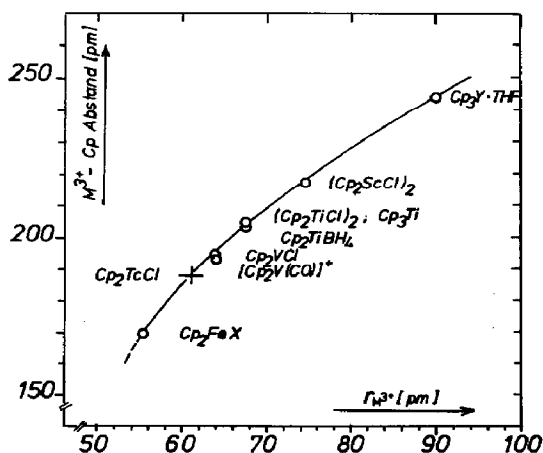


Fig. 2. Korrelation zwischen Metall-Ring-Abstand und Ionenradius des Zentralions in einigen Cp-haltigen Verbindungen von dreiwertigen Ionen mit verschiedenen elektronischen Konfigurationen.

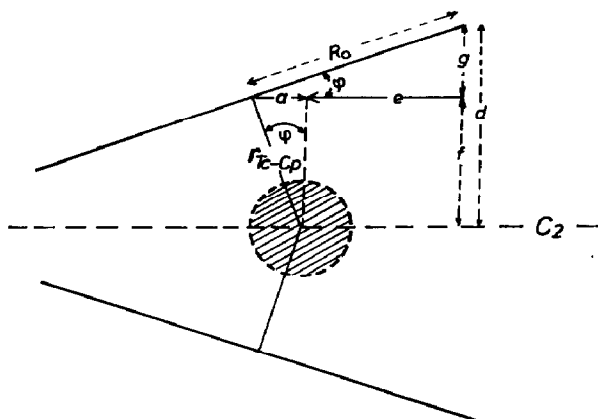


Fig. 3. Projektion der Cp_2Tc^+ -Einheit auf die Cp-Cp-Tc-Cl Ebene.

Eine wesentliche Rolle spielt zweifellos der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte kleine Ionenradius des Tc^{3+} : Aus dem Zusammenhang zwischen Ionenradius und Ring-Metall-Abstand in cyclopentadienylhaltigen Komplexen der dreiwertigen Übergangsmetalle läßt sich der Ionenradius des dreiwertigen Technetiums zu 60–61 pm errechnen (Fig. 2).

Es gibt keinen Zweifel, daß die in der Literatur beschriebene rote Farbe der THF-Lösung bei der Umsetzung von TcCl_4 mit NaCp in Anwesenheit von NaBH_4 [1,2] auf die Bildung von Cp_3Tc zurückzuführen ist. Unabhängig von den hier präsentierten experimentellen Ergebnissen, lassen sich Struktur und Bindungsverhältnisse im Cp_3Tc durch einfache Rechnungen voraussagen. Betrachtet man nämlich den räumlichen Bedarf der Cp_2Tc -Einheit (Fig. 3), läßt sich der Radius d des Hohlraumes, der für den Einbau des dritten Ringes zu Verfügung steht, durch folgende Gleichung berechnen:

$$d = g + f$$

$$(g = (e + a)\sin \phi; f = r_{\text{M-Cp}(1,2)}\cos \phi; a = r_{\text{M-Cp}(1,2)}\sin \phi; e = r_{\text{M-Cp}(3)}; \phi = (180 - \alpha)/2 (\alpha = \text{Cp-Tc-Cp Winkel}))$$

Unter Berücksichtigung der Struktur von Cp_2TcCl und der Annahme, daß der dritte Cp-Ring im Cp_3Tc ebenfalls pentahapto gebunden ist, und dessen Ringebene senkrecht zur C_2 -Achse steht, berechnet sich der Abstand d zu: $d = 253.5$ pm (Tabelle 6, letzte Zeile der Spalte I).

Tabelle 6

Zur Berechnung der räumlichen Verhältnisse in der Cp^2Tc^+ -Einheit (siehe Fig. 3)

	I	II	III
$r_{\text{M-centr}(1,2)}$ (pm)	188.1	188.1	220.0
$r_{\text{M-centr}(3)}$ (pm)	188.1	188.1	220.0
α ($^\circ$)	143.2	120.0	120.0
a (pm)	59.4	94.1	110.0
e (pm)	188.1	188.1	220.0
f (pm)	75.0	141.1	165.0
d (pm)	253.5	304.0	355.5

Tabelle 7

¹H-NMR-Daten von Cp₃Tc (δ-Werte relativ zu TMS; in Klammern; Halbwertsbreiten in Hz; Sch = Schulter)

T(K):	340	325	300	275	250
σ-Cp(α)	3.582 (13.0)	3.589 (13.5)	3.605 (12.5)	3.626 (14.0)	3.648 (13.5)
σ-Cp(β)	6.139 (15.0)	6.148 (15.8)	6.159 (15.0)	6.167 (17.0)	6.194 (16.7)
σ-Cp(γ)	6.288 (14.5)	6.304 (15.1)	6.366 (15.0)	6.345 (16.0)	6.374 (16.2)
π-Cp	4.675 (11.0)	4.658 (11.7)	4.603 (12.0)	4.567 (Sch)	4.561 (Sch)
π-Cp	4.465 (13.0)	4.462 (15.0)	4.459 (12.0)	4.464 (15.0)	4.410 (14.0)
π-Cp	4.380 (15.0)	4.370 (17.0)	4.334 (22.0)	4.433 (15.0)	4.387 (14.0)
				4.314 (30.0)	4.310 (12.5)
	4.242 (Sch)	4.231 (Sch)	4.170 (Sch)	4.257 (30.0)	4.233 (10.5)
π-Cp	3.906 (11.5)	3.903 (11.7)	3.877 (13.0)	4.161 (Sch)	4.119 (Sch)
				3.859 (16.0)	3.835 (15.0)

Der Abstand d zwischen den beiden η^5 -gebundenen Cp-Ringen der Cp₂Tc-Einheit zeigt, daß ein weiterer Cp-Ring keinen Platz mehr hat. Dies gilt unabhängig davon, ob als Radius des Cp-Ringes $R_0 = 370.5$ pm (= SAS-Regel [24–30]) oder $R_0 = 318.9$ pm (Berechnung aus kristallographischen Daten [6]) eingesetzt wird. Wenn für das Cp₃Tc-Molekül eine D_{3h} -Molekülsymmetrie mit $\alpha = 120^\circ$ angenommen wird, berechnet sich der Radius für den Hohlraum zwischen den beiden ursprünglich η^5 -gebundenen Ringen zu $d = 304.0$ pm (Tabelle 6, Spalte II).

Der Abstand $d = 304$ pm ist viel kleiner als der Ionenradius des Cp-Ringes ($R_0 = 318.9$ bzw. 370.5 pm), so daß eine solche Anordnung nicht existieren kann. Für eine Abstandsvergrößerung zwischen Metallion und Ring von 188.1 auf z.B. 220 pm und einen Cp–Tc–Cp Winkel von 120° errechnet sich ein Abstand $d = 355.5$ pm (Tabelle 6, Spalte III). Auch dieser Wert ist zu klein, um den Einbau eines η^5 -gebundenen dritten Ringes zu erlauben. Dies gilt sowohl für den Cp-Ionenradius nach der SAS-Regel (370.5 pm) als auch für den aus kristallographischen Daten berechneten Ionenradius von 318.9 pm, wenn man die räumliche Ausdehnung des Cp-Ringes senkrecht zur Ringebene mit berücksichtigt. Demnach können im Cp₃Tc-Molekül nur zwei Ringe pentahapto-, der dritte Ring muß σ -gebunden sein, wobei die Koordinationsbindung längs der C₂-Achse liegt. Wie die aufgenommenen ¹H-NMR Spektren zeigen muß ferner der dritte Ring in seiner Rotation um die C₂-Achse eingefroren sein. Im Gegensatz zum nur aus einem scharfen Protonensignal bestehenden NMR-Spektrum von **1** ist das ¹H-NMR-Spektrum von Cp₃Tc von höherer Ordnung: Die beiden η^5 -gebundenen Ringe liefern vier bzw. bei tieferen Temperaturen fünf Protonensignale im Bereich zwischen 3.8 und 4.6 ppm, während der σ -gebundene Ring drei Singulets bei 3.6 , 6.1 und 6.3 ppm mit einem Intensitätsverhältnis $1 : 2 : 2$ liefert (Tabelle 7).

Ausblick

Wie wir im Rahmen dieser Arbeit zeigen konnten, sind die cyclopentadienylhaltigen Verbindungen des dreiwertigen Technetiums interessante Ausgangsverbindungen für weitere Synthesen und Untersuchungen von katalytisch ablaufenden Reaktionen. Wir konnten auch zeigen, daß die entsprechende diamagnetische

Verbindung Cp_2ReCl des höheren Tc-Homologes Re, dieselbe Molekülsymmetrie wie **1** hat [34].

Experimentelles

Materialien. Technetium-99-tetrachlorid wurde durch Chlorierung von metallischem Technetium (hergestellt durch Reduktion von reinem NH_4TcO_4 mit Wasserstoff) mit Chlor erhalten. Kaliumcyclopentadienyl wurde nach der Standardmethode durch Reaktion von metallischem Kalium und monomerem Cyclopentadien hergestellt.

Instrumentelle Untersuchungen. Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 283 IR-Spektrometer, die Elektronenabsorptionsspektren mit einem Cary-17 Spektralphotometer aufgenommen. Die magnetische Suszeptibilität wurde mittels einer Faraday-magnetischen Waage, wie früher beschrieben [31], gemessen. Molgewichtsmessungen wurden nach der mikrokryoskopischen Methode mit einer Apparatur der Fa. Knauer, Berlin, durchgeführt. Die β -Radioaktivität des ^{99}Tc wurde mit einem Beckman-LS-6800 Flüssig-Szintillationspektrometer ermittelt. $^1\text{H-NMR}$ Spektren wurden mit einem Bruker-AC-250 NMR-Spektrometer aufgenommen.

Reaktionen. Um eine Kontamination der Umgebung zu vermeiden wurden sämtliche Arbeiten in einem Handschuhkasten durchgeführt. Es wurde die übliche Schlenk-Rohr Technik unter Argon-Atmosphäre angewendet. Sämtliche verwendeten Lösungsmittel wurden vorher von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit.

*Synthese von Cp_2TcCl (**1**)*

760.9 mg (3.16 mmol) TcCl_4 wurden mit 662.3 mg (6.35 mmol) K Cp in Tetrahydrofuran zusammengebracht und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt. Die anfangs für TcCl_4 in THF charakteristische rotviolette Farbe der Lösung änderte sich innerhalb einiger Minuten nach rot und später nach braunrot. Nach intensivem Rühren über Nacht, wurde das Gemisch 6 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert und der trockene Rückstand 6 Tage lang mit n-Pentan extrahiert. Schon nach einigen Stunden bildeten sich tief rotbraun gefärbte Kristalle aus, die sich an der Kolbenwand am Rand des Lösungsmittels sammelten. Nach Abkühlen wurde die schwach gelb gefärbte Lösung unter Inertgas abdekantiert, der kristalline Rückstand mit kaltem n-Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet. Ausbeute: 273 mg (37.8% bezogen auf eingesetztes TcCl_4). Analyse, Tc-Analyse (%): gefunden 37.36 ± 0.3 ; berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{TcCl}$ 37.41%. Zwei zusätzliche, unabhängige Präparationen unter den gleichen experimentellen Bedingungen lieferten die gleiche Ausbeute von $38 \pm 2\%$.

*Synthese von Cp_3Tc (**4**)*

In einer Mikroapparatur wurden unter Inertgasatmosphäre 92.0 mg (0.347 mmol) Cp_2TcCl mit 36.3 mg (0.348 mmol) K Cp in THF 10 h am Rückfluß zur Reaktion gebracht, wobei die anfangs rotbraune Farbe der Lösung sich sehr schnell zu rot aufhellte. Nach Abkühlen und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit n-Pentan extrahiert, der Extrakt durch Destillation am Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in ein Sublimationsrohr unter Vakuum abgeschmolzen. Durch Sublimation bei 120°C konnte **4** als feinkristallines, rotes

Sublimat gewonnen werden. Analyse, Tc%: gefunden 33.6 ± 0.2 ; berechnet für $C_{15}H_{15}Tc$ 33.64. Ausbeute: 28 mg, entspricht 27.3% bezogen auf eingesetztes 1.

Röntgenstrukturanalyse von 1

Rotbrauner, durchsichtiger, nadelförmiger Kristall (n-Pentan, $0.05 \times 0.15 \times 0.3$ mm³), orthorhombisch, Raumgruppe *Ama*2. (Nr. 40). Gitterkonstanten aus 25 Reflexen ($3.85 < \theta < 18.08^\circ$), $a = 913.4$ (4), $b = 1323.9$ (2), $c = 740.4$ (1) pm, $Z = 4$, $V = 898.0 \times 10^6$ pm³, empirische Absorptionskorrektur (psi-scans, 8 Reflexe, $3.85 < \theta < 14.11^\circ$), Transmissionsfaktoren (min/max) = 0.752/0.998, $l = 18.04$ cm⁻¹, $F(000) = 520$, $d_{ro} = 1.950$ Mg m⁻³. Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer, CAD4, Mo-K α -Strahlung $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, ω - 2θ scans im Bereich $4 < 2\theta < 60^\circ$, h (0 / 12), k (-18 / 18), l (-10 / 10), 2817 gemessene Reflexe, davon 746 unabhängige Reflexe, $R_{int} = 0.035$, 619 mit $I > 2.0\sigma(I)$. Drei Reflexe zur Intensitätskontrolle jede Stunde (Schwankung min/max = 0.958/1.040), alle 100 Reflexe Orientierung überprüft. Strukturlösung mittels Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, die Wasserstoffatome mit berechneten $d(C-H) = 95$ pm, $B_{iso} = 5.0$ Å² auf normalen Positionen festgehalten und in die Strukturfaktorberechnung miteinbezogen aber nicht verfeinert: $[\sum_w (F_o - F_c)^2]$ mit $w = 1/[\sigma(F_o)]^2$, $\sigma(F_o) = \sigma(F_o^2)/22F_o$, $\sigma(F_o^2) = [\sigma^2(I) + (PI)^2]^{1/2}/LP$, $P = 0.05$, $R = 0.033$, $R_w = 0.040$, Restelektronendichte (max/min) = $+0.44/-0.33$ e/Å³, $\Delta/\sigma_{max} = 0.01$, Extinktionsfaktor $\xi = 1.8 \times 10^{-6}$ $\{F_c = F_c/[1 + \xi(F_c)2Lp]\}$. Goof = $[\sum_w (F_o - F_c)^2/(NO - NV)]^{1/2} = 1.123$. Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SDP-Plus mit einer MicroVAX II Rechenanlage [32]. Die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen [33]. Die Atomlageparameter und die wichtigsten Bindungslängen und Winkel sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefasst.

Literatur

- 1 D.K. Huggins, H.D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 4474.
- 2 E.O. Fischer, M.W. Schmidt, Angew. Chem., 79 (1967) 99.
- 3 ¹H-NMR-Messungen von J. Müller / Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie.
- 4 Magnetische Messungen von B. Powietzka / Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie.
- 5 Massenspektroskopische Untersuchungen von W. Roth / Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie.
- 6 R. Maier, Dissertation, Universität Heidelberg 1989; Report KfK-4623, 1989.
- 7 E. Dornberger, R. Klenze, B. Kanellakopulos, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 14 (1978) 319.
- 8 J.L. Atwood, K.D. Smith, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 1488.
- 9 J.L. Atwood, K.D. Smith, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 2487.
- 10 C.R. Lucas, M. Green, R.A. Forder, K. Prout, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1973) 97.
- 11 K.L. Melmed, D. Coucouvanis, S.L. Lippard, Inorg. Chem., 12 (1973) 232.
- 12 J.L. Atwood, K.E. Stone, J. Organomet. Chem., 132 (1977) 367.
- 13 J.L. Atwood, R.D. Rogers, W.E. Hunter, C. Floriani, G. Fachinetti, A. Chiesi-Villa, Inorg. Chem., 19 (1980) 3812.
- 14 B.F. Fieselmann, G.D. Stucky, J. Organomet. Chem., 137 (1977) 43.
- 15 R. Martinez, A. Tripicchio, Acta Cryst. C, 46 (1990) 202.
- 16 J.D. Dunitz, L.E. Orgel, A. Rich, Acta Cryst., 9 (1956) 373.
- 17 L. Hedberg, K. Hedberg, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1228.

- 18 R.D. Rogers, L.J. Atwood, A. Emad, D.J. Sikora, M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 383.
- 19 D.J. Sikora, M.D. Rausch, R.D. Rogers, L.T. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5079.
- 20 S.D. Stults, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics*, 9 (1990) 115.
- 21 W.J. Evans, T.P. Hanusa, K.R. Levan, *Inorg. Chim. Acta*, 110 (1985) 191.
- 22 S.H. Eggers, H. Schulze, J. Kopf, R.D. Fischer, *Acta Cryst. C*, 43 (1987) 2288.
- 23 R.R. Ryan, R.A. Penneman, B. Kanellakopoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4258.
- 24 K.W. Bagnall, Li Xing-fu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1365.
- 25 K.W. Bagnall, *Inorg. Chim. Acta*, 91 (1984) 3.
- 26 Li Xing-fu, R.D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta*, 94 (1984) 50.
- 27 Li Xing-fu, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R.D. Fischer, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, F. Benetolo, A. Polo, G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta*, 100 (1985) 183.
- 28 R.D. Fischer, Li Xing-fu, *Less-Common Met.*, 112 (1985) 303.
- 29 Li Xing-fu, Shen Tian-gi, Guo Ao-ling, Schun Guang-li, Su Peng-nian, *Inorg. Chim. Acta*, 129 (1987) 227.
- 30 Li Xi-fu, Guo Ao-ling, *Inorg. Chim. Acta*, 131 (1987) 129; *idem, ibid.*, 134 (1987) 143.
- 31 C. Aderhold, F. Baumgärtner, E. Dornberger, B. Kanellakopoulos, *Z. Naturforsch. A*, 33 (1978) 1268.
- 32 Enraf-Nonius SPD-Plus: Structure Determination Package, Enraf-Nonius, Delft, 1987, The Netherlands.
- 33 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 34 C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier, J. Rebizant, M.L. Ziegler, *in Vorbereitung*.