

Trigonal-planar koordiniertes Selen bzw. Tellur in $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{EMes}^+$ (E = Se, Te): Verbindungen vom "Iniden"-Typ *

Patrizia Lau, Gottfried Huttner und Laszlo Zsolnai

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 12. März 1992)

Abstract

All attempts to prepare "inidene" compounds $[\text{L}_n\text{M}=\text{E}(\text{R})=\text{ML}_n]^+$ (**A**)** with E = Se or Te in the bridging position up until now had been unsuccessful. Although the sulphur analogue $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SPh}^+$ is stable in the "open" form (**A**) characteristic of "inidene" compounds, the selenium and tellurium analogues seem to inevitably exist in the valence isomeric ring closed form $[\text{L}_n\text{M}-\text{E}(\text{R})-\text{ML}_n]^+$ (**B**) only. Thermodynamic analyses of the ring opening equilibrium $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$, which had been observed with some sulphur and selenium compounds, led to the hypothesis that sterically demanding substitution at the residue R should make accessible the ring opened forms **A**. This hypothesis has been confirmed by the synthesis and characterisation of $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{EMes}^+$ (E = Se (**1**), Te (**2**); $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$). Amongst all compounds of analogous composition $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{ER}^+$ (E = Se, Te) which have been synthesized by now, compounds **1** and **2** are the first and hitherto only compounds of the "inidene"-type **A**.

Zusammenfassung

Alle Versuche, "Iniden"-Komplexe $[\text{L}_n\text{M}=\text{E}(\text{R})=\text{ML}_n]^+$ (**A**)** mit E = Se oder Te in der Brückenposition aufzubauen, waren bisher gescheitert. Obwohl das Schwefel-analoge $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SPh}^+$ in der für "Iniden"-Komplexe charakteristischen "offenen" Form (**A**) stabil ist, lagen die Selen- und Tellur-Analoga scheinbar unausweichlich in der valenzisomeren ringgeschlossenen Form $[\text{L}_n\text{M}-\text{E}(\text{R})-\text{ML}_n]^+$ (**B**) vor. Aus der thermodynamischen Analyse des Ringöffnungsgleichgewichts $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$, das an einigen Schwefel und Selenverbindungen hatte beobachtet werden können, war nun die Hypothese abgeleitet worden, daß ringgeöffnete Formen **A** durch sterisch anspruchsvolle Substitution am Rest R zugänglich sein sollten. Die Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{EMes}^+$

Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner, Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg, Deutschland.

* Herrn Professor H.-G. von Schnering gewidmet.

** Die Liganden RE (E = P, As, Sb, Bi) werden nach den IUPAC-Regeln als "andiyl"-Liganden bezeichnet. Gebräuchlich ist jedoch auch die "iniden"-Nomenklatur.

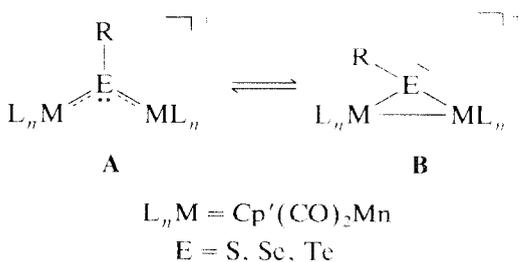
(E = Se (1), Te (2); Cp' = $\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$) bestätigt diese Hypothese: Unter allen bisher dargestellten Verbindungen analoger Zusammensetzung $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{ER}^+$ (E = Se, Te) sind die Komplexe **1** und **2** die ersten und bisher einzigen vom "Iniden"-Typ **A**.

Einleitung

Wenn es auch mit der Anwendung isoelektronischer Prinzipien auf der Hand zu liegen scheint, daß den neutralen "Stibiniden"-Komplexen $\text{L}_n\text{M}=\text{Sb}(\text{R})=\text{ML}_n$ [6,7] isostrukturelle kationische Tellurkomplexe $[\text{L}_n\text{M}=\text{Te}(\text{R})=\text{ML}_n]^+$ (**A**) zur Seite zu stellen sein sollten, so hatten sich bei allen Versuchen, solche Verbindungen aufzubauen, stets nur isomere ringgeschlossene Komplexe (**B**) mit völlig anderen Bindungsverhältnissen erhalten lassen [3]. Für die isoelektronischen Analoga $[(\text{L}_n\text{M})_2\text{SeR}]^+$ von "Arsiniden"-Komplexen [7,8] hatte sich im Festkörper ebenfalls nur die cyclische valenzisomere Form $[\text{L}_n\text{M}-\text{Se}(\text{R})-\text{ML}_n]^+$ (**B**) charakterisieren lassen [5].

Andererseits waren für die kationischen Analoga $[(\text{L}_n\text{M})_2\text{SR}]^+$ von "Phosphiniden"-Komplexen $\text{L}_n\text{M}=\text{P}(\text{R})=\text{ML}_n$ [7,9] sowohl offene (**A**), als auch geschlossene Formen (**B**) erhalten worden [1,10]. Der Grund dafür, warum hier unterschiedliche Substituenten einmal die eine und dann die andere Form stabilisieren, war allerdings nicht evident.

Am Beispiel der Selenverbindungen $[\text{R}^i\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SeR}^+$ ($\text{R}^i\text{Cp} = \text{Cp}, \text{Cp}'$) war nun ein Gleichgewicht $\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$ in Lösung beobachtet worden, aus dessen quantitativer Analyse [4,5] sich die Strategie für den Aufbau von "Iniden"-Komplexen (Typ **A**) mit Selen und Tellur als Brückenelement ableiten ließ:



Die Ringöffnungsreaktion $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}$ ist entropiegetrieben und es sollte daher möglich sein, den entropischen Term durch den Einbau sperriger Gruppen **R** derart zu vergrößern, daß die "Iniden"-Form **A** ausschließlich stabil wäre.

Darstellung, Struktur und Spektroskopie

Mit **R** = Mesityl (Mes) war dieser Ansatz nun sowohl mit Selen (**1**) als auch mit Tellur (**2**) als Brückenelement erfolgreich, während alle Versuche, das Gleichgewicht elektronisch zu beeinflussen (E = Se, **R** = Ph [4], ^iPr , $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ [5]; E = Te, **R** = Ph [3], $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ [14,18]) nur zu den valenzisomeren ringgeschlossenen Verbindungen **B** geführt hatten.

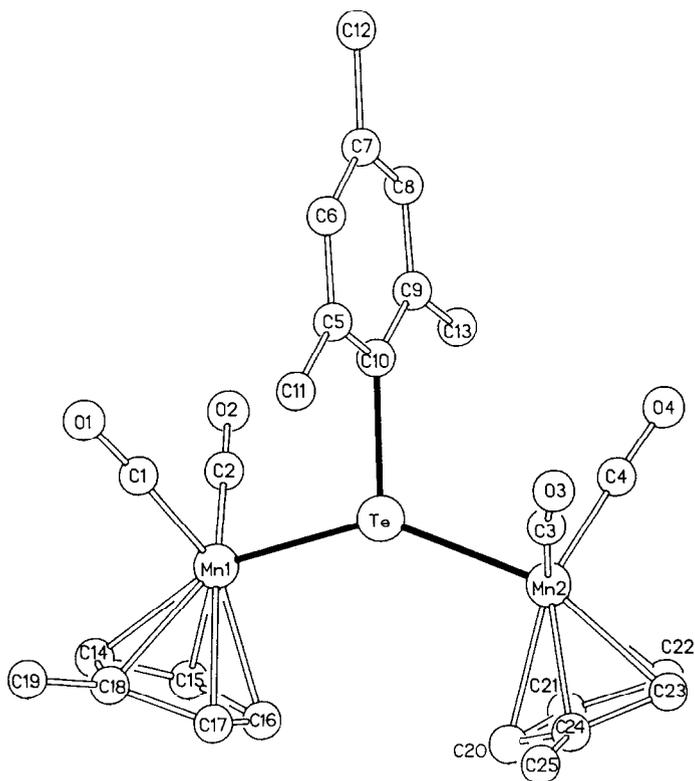
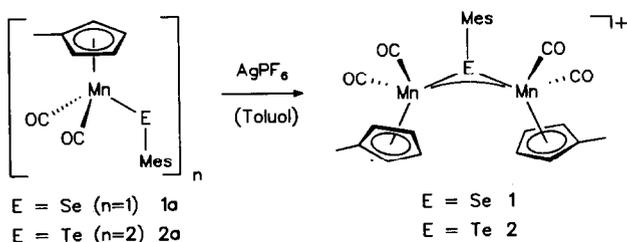


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall.



Die für die Tellur-Verbindung **2** röntgenographisch gesicherte trigonal-planare Koordination des Tellurs [11*] (Abb. 1) kann aufgrund der Ähnlichkeit der spektroskopischen Daten (insbesondere der UV/VIS- und IR-spektroskopischen Daten) auch für Verbindung **1** angenommen werden.

In **2** beträgt der Abstand der Mangan-Atome 463.7 pm und schließt eine bindende Wechselwirkung zwischen den Metallzentren aus [12]. Die Atome Mn1, Te, Mn2 und C10 liegen in einer Ebene; die maximale Abweichung von dieser Ebene beträgt 0.7 pm. Der Mn–Te–Mn-Winkel ($143.6(3)^\circ$) liegt in einem Bereich, wie er für Verbindungen dieses Typs üblich ist [1,2,7]. Die Mn–Te-Abstände (244

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

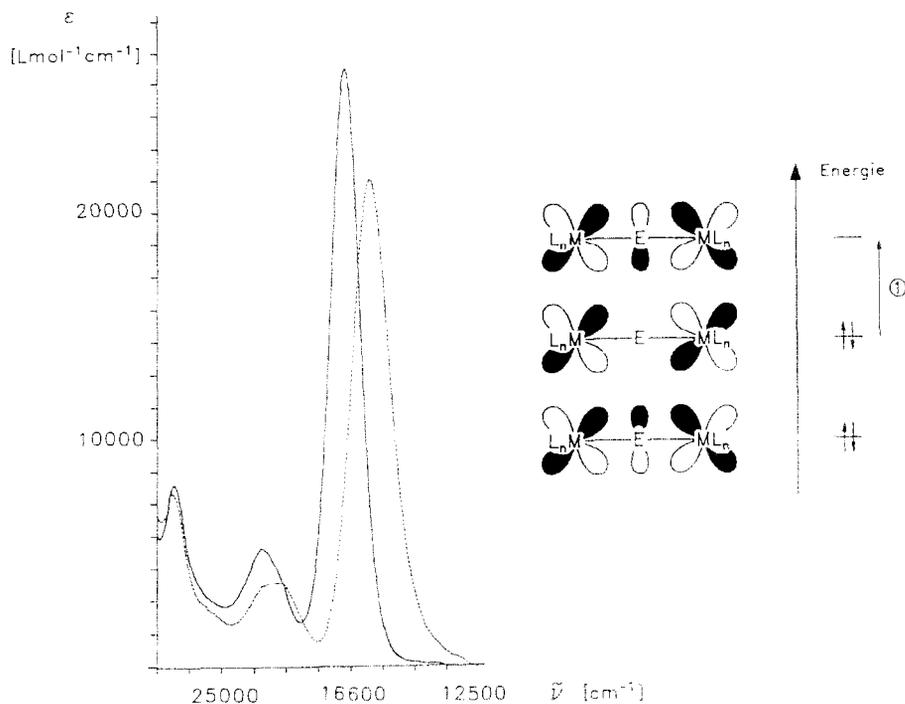


Abb. 2. UV/VIS-Spektren von **1** (—) und **2** (····) in CH_2Cl_2 (20°C) und MO-Schema von "Iniden"-Komplexen $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{ER}^-$; 1 symbolisiert im Einelektronen-Modell den beobachteten langwelligeren Elektronenübergang; L_nM = 16-Elektronen-Übergangsmetallfragment; E = S, Se, Te.

pm) deuten der erwarteten Mehrfachbindungscharakter dieser Bindungen an [13*]. Das Vorliegen eines Dreizentren- 4π -Systems bestimmt auch die UV/VIS-Spektren von **1** und **2** (Abb. 2). Die intensive Absorptionsbande bei ca. 16600 cm^{-1} ist auf einen Elektronenübergang innerhalb des Dreizentren- 4π -Systems $\text{Mn}=\text{E}=\text{Mn}$ zurückzuführen [1,2,7] (1 in Fig. 2). Die relative Lage der $\pi-\pi^*$ -Absorption in der Reihe der Verbindungen $[\text{L}_n\text{M}=\text{E}(\text{Mes})=\text{ML}_n]^-$ (E = S (570 nm) [2,14]; E = Se (600 nm); E = Te (630 nm)) deutet an, daß die Stärke der π -Wechselwirkung $\text{Mn}=\text{E}$ in dieser Reihenfolge ($\text{S} > \text{Se} > \text{Te}$) abnimmt.

Daß die Konkurrenz zwischen den Formen **A** und **B** durch diese Wechselwirkung wesentlich mitbestimmt wird und daß die trigonal-planare Koordination in den "offenen" Formen **A** durch diese π -Wechselwirkung erst ermöglicht wird, macht verständlich, daß bei schwächerer $\text{Mn}-\text{E}-\pi$ -Bindung (E = Se, Te) die Bildung der offenen Form nur durch sterischen Druck induziert werden kann.

Experimenteller Teil

1: 1 g $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSeMes}]$ (**1a**) (2.6 mmol) (hergestellt analog der Vorschrift für den Komplex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSePh}]$ [15] wird unter N_2 in 20 ml Toluol gelöst und unter Rühren mit 670 mg (2.6 mmol) AgPF_6 versetzt. Die tiefblaue Lösung des Radikal-Komplexes verfärbt sich dabei innerhalb von ca. 10 min türkis; daneben ist die Bildung eines Silberspiegels an der Kolbenwand zu beobachten.

Anschließend wird die Lösung im Vakuum auf ungefähr 5 ml eingengt. Zu der Suspension gibt man 20 ml n-Pentan und filtriert über 5 cm Kieselgur. Dabei wird entstandenes gelbes $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$ ausgewaschen. Danach eluiert man mit CH_2Cl_2 den in Pentan unlöslichen Kation-Komplex. Kristallisation bei -30°C aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1/1) liefert 540 mg **1** (28% bezogen auf Mn).

Elementaranalyse **1**: Gef.: C, 41.37; H, 3.45. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{Mn}_2\text{O}_4\text{PSe}$ ($M = 723.27$) ber.: C, 41.25; H, 3.48%. Schmelzpunkt **1**: $> 210^\circ\text{C}$ (Zers.). IR, CH_2Cl_2 , $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2037vs, 1999s, 1929m. $^1\text{H-NMR}$, 293 K, CD_2Cl_2 , δ (ppm): 1.88 (s, 6H, *o*- CH_3), 2.06 (s, 6H, CH_3 -Cp), 2.36 (s, 3H, *p*- CH_3), 5.04 (m, 4H, $H_{\text{Cp}'}$), 5.17 (m, 4H, $H_{\text{Cp}'}$), 7.07 (s, 2H, H_{Aromat}).

2: 960 mg $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnTeMes}]_2$ (**2a**) (1.1 mmol) (s.u.) werden wie für **1** beschrieben mit 560 mg AgPF_6 (2.2 mmol) versetzt und analog weiterverarbeitet. Ausbeute: 480 mg **2** (57% bezogen auf Mn).

Elementaranalyse **2**: Gef.: C, 38.78; H, 3.64. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{Mn}_2\text{O}_4\text{PTe}$ ($M = 771.91$) ber.: C, 38.90; H, 3.27%. Schmelzpunkt **2**: 150°C (Zers.). IR, CH_2Cl_2 , $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2029s, 1987vs, 1963s. $^1\text{H-NMR}$, 293 K, CD_2Cl_2 , δ (ppm): 1.83 (s, 6H, *o*- CH_3), 2.16 (s, 6H, CH_3 -Cp), 2.40 (s, 3H, *p*- CH_3), 5.15 (m, 4H, $H_{\text{Cp}'}$), 5.31 (m, 4H, $H_{\text{Cp}'}$), 7.20 (s, 2H, H_{Aromat}).

2a: 2 g $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$ (9.2 mmol) werden in 200 ml frisch destilliertem THF gelöst und 3–4 h bei 10°C bestrahlt (Duran-Apparatur, Hg-Hochdruck-Lampe, Hanau, TQ 150). Dabei bildet sich die tiefrote Lösung des Komplexes $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ [16]. Nach Zugabe von 2.1 g $[\text{MesTe}]_2$ [17] (4.4 mmol) rührt die Lösung noch 3 h bei 15°C unter Lichtausschluß, wobei sich diese dunkelblau verfärbt. Anschließend werden ca. 10 g Kieselgel zugegeben. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit des beladenen Trägermaterials abgezogen. Chromatographie an Kieselgel (-25°C , Säulendimension: 2.5×20 cm, n-Pentan) liefert mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1) eine dunkelblaue Zone von **2a**. Kristallisation aus n-Pentan/ CH_2Cl_2 (4/1) liefert 960 mg **2a** (33%, bezogen auf eingesetztes Mangan).

Da die analoge Verbindung $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTeMes}]_2$ bereits vollständig charakterisiert ist [18], wurde der Komplex $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnTeMes}]_2$ **2a** nur IR-spektroskopisch (IR, CH_2Cl_2 , $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 1967vs, 1912s) nachgewiesen und direkt wie bei **2** beschrieben weiterverarbeitet.

Dank

Wir danken der deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler und Herrn S. Pitter danken wir für die Aufnahme von Massenspektren. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- 1 H. Braunwarth, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 731; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 698.
- 2 P. Lau, H. Braunwarth, G. Huttner, D. Günauer, K. Evertz, W. Imhof, C. Emmerich und L. Zsolnai, *Organometallics*, 10 (1991) 3861.

- 3 G. Huttner, S. Schuler, L. Zsolnai, M. Gottlieb, H. Braunwarth und M. Minelli, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) C4.
- 4 H. Braunwarth, F. Ettl und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 281.
- 5 P. Lau, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. Teil B*, 46 (1991) 719.
- 6 J. v. Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 912; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 844.
- 7 Übersicht: (a) G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406; (b) G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585.
- 8 (a) G. Huttner und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 454; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 433; (b) G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 455; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 434.
- 9 (a) G. Huttner, H.D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 714; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 705.
- 10 J.C.T.R. Burckett-St. Laurent, M.C. Caira, R.B. English, R.J. Haines und L.R. Nassimbeni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1077.
- 11 Röntgenstrukturanalyse von 2: a 1037.1(3), b 1046.6(3), c 1563.5(5) pm. α 72.18(2), β 85.98(2), γ 87.85(2)°, Raumgruppe $P\bar{1}$ (2), $Z = 2$, $R_1 = 0.057$, $R_2 = 0.054$. Messung auf einem Siemens (Nicolet Syntex) P3-Diffraktometer, Graphitmonochromator, Mo- K_{α} -Strahlung. Lösung und Verfeinerung mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS (G.M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, Göttingen, 1988). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56168, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 12 (a) W.A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 802; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 812; (b) I. Bernal, M. Creswick und W.A. Herrmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, 34 (1979) 1345.
- 13 So wird beispielsweise für den Komplex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_3(\mu_3\text{-Te})$, dem Mn-Te-Doppelbindungen zugeordnet werden, ein mittlerer Mn-Te-Abstand von 248,5 pm gefunden: M. Herberhold, D. Reiner und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 46; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 59.
- 14 P. Lau, Dissertation Universität Heidelberg, 1990.
- 15 A. Winter, G. Huttner, M. Gottlieb und I. Jibril, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 317.
- 16 (a) E.O. Fischer und M. Herberhold, *Essays in Coordination Chemistry, Exper. Suppl. IX*, Birkhäuser Verlag, Basel, 1964, S. 259–305; (b) W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 749.
- 17 M. Akiba, M.V. Lakshmikantham, K.Y. Jen und M.P. Cava, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 4819.
- 18 H. Braunwarth, Dissertation, Universität Heidelberg, 1988.