

JOM 23789

Zu Metall–Metall-Wechselwirkungen in Komplexen eines doppelt Dimethylsilandiyl-verbrückten Dicyclopentadienyl-Liganden

Ulrich Siemeling und Peter Jutzi

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße, D-33615 Bielefeld (Deutschland)

Eckhard Bill und Alfred X. Trautwein

Institut für Physik der Medizinischen Universität zu Lübeck, Ratzeburger Allee 160, D-23562 Lübeck (Deutschland)

(Eingegangen den 26. März 1993)

Abstract

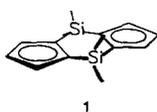
The metal–metal interaction in the mixed-valence ferrocenium salt $[trans-Cp^*FeLFeCp^*]^+PF_6^-$ ($[5^+]PF_6^-$) ($Cp^* = C_5Me_5$, $L = [C_5H_3SiMe_2]_2$) was investigated by cyclic voltammetry, electron spectroscopy, EPR and temperature dependent Mössbauer spectroscopy. The compound is best described as a valence-localised system (class I according to Robin and Day).

Zusammenfassung

Die Metall–Metall-Wechselwirkung im gemischtvalenten Ferrocenium-Salz $[trans-Cp^*FeLFeCp^*]^+PF_6^-$ ($[5^+]PF_6^-$) ($Cp^* = C_5Me_5$, $L = [C_5H_3SiMe_2]_2$) wurde mittels Cyclovoltammetrie, Elektronen-, EPR- und temperaturabhängiger Mössbauer-Spektroskopie untersucht. Die Verbindung ist am ehesten als valenzlokalisiertes System (Klasse I nach Robin und Day) zu beschreiben.

1. Einleitung

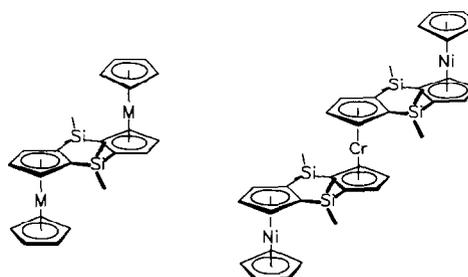
Vor kurzem berichteten wir über den Einsatz des doppelt verbrückten Cyclopentadienyl-Liganden **1** in der Komplexchemie von p- und d-Block-Elementen [1]. Unabhängig von uns wurden ähnliche Arbeiten von Köhler *et al.* publiziert [2].



Ein zentraler Aspekt dieser Untersuchungen ist die Frage nach der Fähigkeit des Liganden **1**, elektronische Wechselwirkungen zwischen zwei koordinierten Metallzentren zu vermitteln; dies ist insbesondere im Hinblick auf die Möglichkeit der Synthese polymerer eindimensionaler Metallkomplexe mit ungewöhnlichen

elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften relevant [3].

Köhler *et al.* untersuchten in diesem Zusammenhang das Chromocen **2**, das Ferrocen **3** und den Dreikernkomplex **4**.



2 : M = Cr

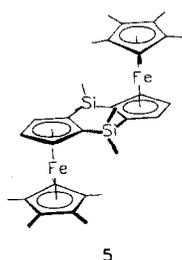
3 : M = Fe

2 zeigt magnetisch isolierte Chromocen-Einheiten, die, wie cyclovoltammetrische Messungen belegen, nach Reduktion/Oxidation der Verbindung zum entsprech-

Correspondence to: Dr. U. Siemeling.

enden Monoanion/-kation eine Wechselwirkung zeigen; über die Natur dieser Wechselwirkung kann keine Aussage gemacht werden [2b]. Im Falle des Monokations $[3^+]PF_6^-$ lassen NMR-spektroskopische Befunde auf Elektronentransferprozesse zwischen Ferrocen- und Ferrocenium-Einheit schließen; es wird jedoch nicht zwischen intra- und intermolekularer Elektronenübertragung differenziert [2c]. Das magnetische Verhalten von Verbindung **4** zeigt, daß die Silandiyl-Brücken in diesem Komplex eine begrenzte Elektronenaustauschwechselwirkung zulassen [2e].

Diese Ergebnisse veranlassen uns, unsere Untersuchungen an einer ganz ähnlichen Verbindung, nämlich dem zweikernigen Ferrocen **5**, vorzustellen.



2. Diskussion

5 kann cyclovoltammetrisch in zwei quasireversiblen Einelektronenschritten zum Dikation oxidiert werden ($E_1 = -366$ mV, $E_2 = -94$ mV bzgl. Ferrocen $[4^*]$ als internem Standard). Die Peakseparation für die beiden Oxidationen beträgt 272 mV (für Verbindung **2** werden 215, für **3** 210 mV angegeben [2b,2c]).

Nach Savéant, Bard und Anson ist für symmetrische Verbindungen mit formal identischen Redoxzentren die Größe der Peakseparation ein Maß für die Wechselwirkung der Redoxzentren [5]. Über die Art der Wechselwirkung (elektrostatische Abstoßung, Superaustausch, elektronische Delokalisation [6]) kann allerdings keine Aussage gemacht werden. Aus einer großen Peakseparation im CV eines (beispielsweise zweikernigen) Komplexes kann demnach nicht auf eine starke elektronische Interaktion der Metallzentren geschlossen werden, auch wenn dies bisweilen verlockend erscheint [7].

Es können höchstens empirische Faustregeln formuliert werden. So gilt z.B. für symmetrische zweikernige Ferrocene: Liegt ΔE_{ox} deutlich unter 300 mV, so ist das mixed-valence-Kation dieser Verbindung mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht oder nur wenig delokalisiert (Klasse I oder II nach Robin und Day [8]); liegt ΔE_{ox} oberhalb von 400 mV, so liegt fast sicher ein

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

	X	$\Delta E_{ox}/mV$	Y	Z	Klasse
a:	/	300	Br	H	III
b:	/	350	H	H	II/III
c:	CH ₂	170	H	H	I
d:	(CH ₂) ₂	40	H	H	I
e:	C≡C	130	H	H	II
f:	Se	220	H	H	I
g:	C≡C	160	Me	Me	II

	X	$\Delta E_{ox}/mV$	Klasse
a:	/	590	III
b:	CH ₂	200	II

	$\Delta E_{ox}/mV$	Klasse
	410	III

Abb. 1. ΔE_{ox} -Werte einiger Zweikern-Ferrocene und Zuordnung des jeweiligen mixed-valence-Monokations zu den Klassen I–III nach Robin und Day.

voll delokalisiertes System vor (Klasse III nach Robin und Day [8]). Einige charakteristische Beispiele sind in Abb. 1 aufgeführt [9].

Der für Verbindung **5** gemessene Wert von 272 mV deutet an, daß dessen Monokation höchstens geringfügig delokalisiert ist. Sicherstes Zeichen für das Vorliegen eines solchen schwach koppelnden Systems der Klasse II nach Robin und Day ist das Auftreten einer Intervallenz-Charge-Transfer-Bande, die für mixed-valence-Ferrocene bislang stets im nahen Infrarot-Bereich lokalisiert wurde [8,10]. Nach Hush läßt sich aus dieser IT-Bande in guter Näherung die Resonanzenergie des gemischtvalenten Systems bestimmen [10a].

Das Monokation von Verbindung **5** wurde durch deren Oxidation mit einem Äquivalent Ferrocenium-Hexafluorophosphat in Acetonitril als graubraunes Pulver analysenrein erhalten. Im NIR-Spektrum von $[5^+]PF_6^-$ ist keine IT-Bande erkennbar. Somit ist diese Verbindung am ehesten in die Klasse I nach Robin und Day einzuordnen.

Mößbauer-Messungen bestätigen den Befund von lokalisierten Valenzzuständen im Monokation von Verbindung **5**. Das Raumtemperaturspektrum (Abb. 2) zeigt zwei getrennte, sehr verschiedene Subspektren: (i) eine recht breite Einzellinie ohne erkennbare Quadrupolaufspaltung mit Isomerieverschiebung $\delta = 0.47$ mm s⁻¹, Linienbreite 0.41 mm s⁻¹, sowie (ii) ein weit aufgespaltenes Quadrupoldublett mit Isomeriever-

schiebung $\delta = 0.45 \text{ mm s}^{-1}$ und Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = 2.37 \text{ mm s}^{-1}$, Linienbreite 0.27 mm s^{-1} .

Das Spektrum ist erklärbar mit der Annahme von Fe^{III} -low-spin- und Fe^{II} -low-spin-Ionen auf den jeweiligen Gitterplätzen (i) und (ii). Das Intensitätsverhältnis der beiden Subspektren ist 49/51; geringe Abweichungen vom erwarteten 1/1-Verhältnis sind auf Differenzen der Debye-Waller-Faktoren der Eisenplätze zurückzuführen. Bei tiefen Temperaturen (77 und 4.2 K) mit schwachem äußeren Magnetfeld (20 mT) sind die Spektren nur wenig anders als bei Raumtemperatur. Lediglich die Isomeriewerschiebungen sind aufgrund des quadratischen Dopplereffekts um ca. 0.1 mm s^{-1} größer, und die Einzellinie zeigt zunehmend Verbreiterung aufgrund abnehmender Relaxationsraten, wie für paramagnetisches Fe^{III} zu erwarten. Die Tatsache aber, daß für das Fe^{III} -Subspektrum auch bei 4.2 K noch kein aufgelöstes Hyperfeinmuster auftritt (aufgrund langsamer Spinrelaxation), deutet auf Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen Fe^{III} -Plätzen, also zwischen verschiedenen Molekülen, hin.

Die Tieftemperatur-EPR-Spektren der Verbindung $[\text{5}^+]\text{PF}_6^-$, gemessen bei 4.2, 10 und 20 K zeigen im wesentlichen eine relativ scharfe, prominente Linie bei $g^{\text{eff}} = 4.3$ und eine extrem breite Linie bei ca. $g^{\text{eff}} = 1$ (Abb. 3).

Sie bestätigen den Befund eines paramagnetischen Fe^{III} -low-spin-Platzes und eines diamagnetischen (d.h. EPR-stillen) Fe^{II} -low-spin-Platzes in dem Komplex. Die Signale sind als g_{\parallel} - und g_{\perp} -Resonanzen eines $S = 1/2$ -Spektrums von low-spin- Fe^{III} anzusehen, allerdings mit ungewöhnlich hoher g -Wert-Aufspaltung $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp} > 3.3$. Entsprechend einer empirischen Korrelation zwischen g -Wert-Aufspaltung und der Energiebarriere für thermisch aktivierten Elektronentrans-

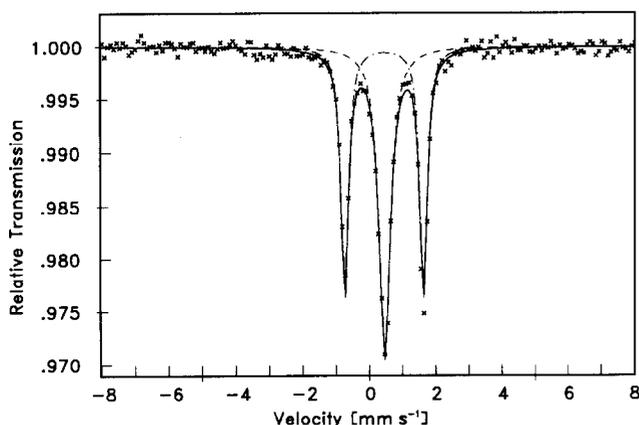


Abb. 2. Mößbauer-Spektrum der Verbindung $[\text{5}^+]\text{PF}_6^-$ bei Raumtemperatur. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis eines Fits mit zwei Lorentz-förmigen Subspektren (gestrichelte Linien, Parameter im Text).

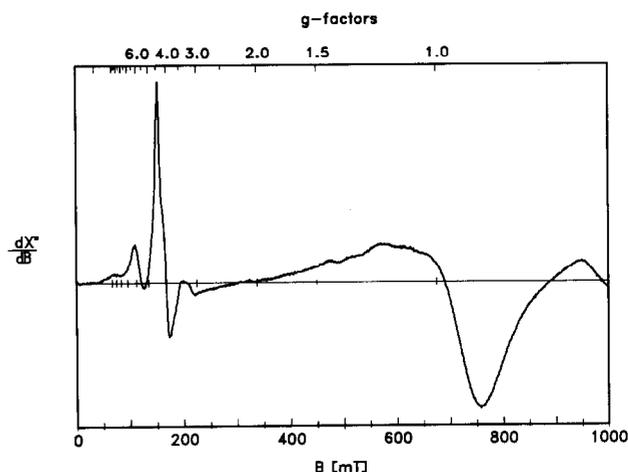


Abb. 3. X-Band-EPR-Spektrum von $[\text{5}^+]\text{PF}_6^-$ bei 4.2 K. Mikrowellenfrequenz: 9.4392 GHz, Leistung: $20 \mu\text{W}$, Modulationsamplitude: 1 mT, Modulationsfrequenz: 100 kHz.

fer [11] würde dieser hohe g -Wert auch starker Elektronenlokalisierung entsprechen, passend zu unseren übrigen Befunden. Eine leichte Anisotropie der prominenten Resonanzlinie bei $g_{\parallel} = 4.3$, schwächere "Satelliten"-Signale auf beiden Seiten, sowie die Verbreiterung der g -Linie sind wahrscheinlich auf Spin-Spin-Wechselwirkung zurückzuführen, wie sie sich auch in den Mößbauer-Spektren bei 4.2 K andeutet.

Wir schließen aus unseren und den von Köhler *et al.* gewonnenen Ergebnissen, daß der Ligand **1** kaum in der Lage ist, eine elektronische Metall-Metall-Interaktion zu vermitteln. Seine Stärken liegen vielmehr im Bereich der Koordinationsgeometrie: Er ermöglicht eine stereochemisch wohldefinierte, moderat distale Anordnung koordinierter Metall-Ligand-Fragmente. Der Abstand der Metallzentren ist wegen der recht hohen Flexibilität von **1** relativ variabel. Die Flexibilität von **1** beruht auf der Möglichkeit zur Abwinkelung der Cp-Ring-Ebenen durch Drehung um die zentrale Si-Si-Achse.

3. Experimenteller Teil

Cyclovoltammogramme: Princeton Applied Research (PAR) 173 Potentiostat-Galvanostat mit integriertem PAR 179 Digitalcoulometer und PAR 175 Universalprogrammierereinheit (Messungen wurden mit Pt-Elektroden und einer SCE-Referenzelektrode in einer 0.1 M Lösung von Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat in sorgfältig getrocknetem, stickstoffgesättigtem Dichlormethan vorgenommen). Mößbauer-spektroskopie: Badkryostat MD305 von Oxford Instruments, konventioneller Antrieb mit konstanter Beschleunigung, Strahlungsquelle 1.8 GBq ^{57}Co in Rh-Matrix; Isomeriewerschiebungen sind relativ zu α -Eisen

bei Raumtemp. angegeben. EPR: X-Band Spektrometer ER 200D von Bruker, Standard-Rechteckresonator ER4102 (9.434 GHz) mit Kryostat ESR910 von Oxford Instruments, Datenaufnahmesystem (eigene Entwicklung, Lübeck). IR: Mattson Polaris FTIR-Spektrophotometer. UV-VIS-NIR: Beckman M IV Spektrophotometer. Schmelzpunkte: Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor der Universität Bielefeld.

3.1. *Bis*(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)[*trans*- μ -{(1)9-12- η :3-7- η }-2,2,8,8-tetramethyl-2,8-disilatricyclo-[7.3.0.0^{3,7}]dodeca-3,5,9,11-tetraen-1,7-diyl]dieleisen(II,III) Hexafluorophosphat ($[5^+]/PF_6^-$)

188 mg (301 μ mol) **5** und 99.6 mg (301 μ mol) Ferroceniumhexafluorophosphat werden in 30 ml Acetonitril 20 h gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, suspendiert den braunen, festen Rückstand zur Entfernung des bei der Reaktion entstandenen Ferrocens in 20 ml Diethylether, filtriert ab, wäscht den Feststoff mit Diethylether (2 \times 15 ml) und trocknet das so erhaltene graubraune Pulver in Hochvakuum. Ausb. 230 mg (99%), Zers. oberhalb von ca. 250°C. IR (CsI): ν (cm^{-1}) = 3111w, 3063w, 2975m, 2955m, 2916m, 2863vw, 2853vw, 879m, 843s, 772m, 559s. UV-VIS-NIR (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 300 nm (6675), 480 (1350), 720 (675). Gef.: C, 52.43; H, 6.07. C₃₄H₄₈F₆Fe₂PSi₂ (769.6) ber.: C, 53.06; H, 6.29%.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. U.S. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

Literatur und Bemerkungen

1 (a) U. Siemeling und P. Jutzi, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 31; (b) U. Siemeling, P. Jutzi, B. Neumann, H.-G. Stämmler und M.B. Hursthouse, *Organometallics*, 11 (1992) 1328.

- 2 (a) J. Hiermeier, F.H. Köhler und G. Müller, *Organometallics*, 10 (1991) 1787; (b) H. Atzkern, J. Hiermeier, B. Kanellakopoulos, F.H. Köhler, G. Müller und O. Steigelmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 997; (c) H. Atzkern, J. Hiermeier, F.H. Köhler und A. Steck, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) 281; (d) M. Fritz, J. Hiermeier, N. Hertkorn, F.H. Köhler, G. Müller, G. Reber und O. Steigelmann, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1531; (e) P. Bergerat, J. Blümel, M. Fritz, J. Hiermeier, P. Hudeczek, O. Kahn und F.H. Köhler, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 1285; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1992) 1258.
- 3 M.C. Böhm, *Lect. Notes Chem.* (1987) 45.
- 4 Der Wert für das Standardpotential E^0 (Ferrocen/Ferrocenium) gemessen in einer 0.1 M Lösung von Tetra-*n*-butylammonium-tetrafluorborat in Dichlormethan beträgt 501 mV vs. SCE: P. He und L.R. Faulkner, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 517.
- 5 (a) F. Ammar und J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 47 (1973) 215; (b) J.B. Flanagan, S. Margel und A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4248.
- 6 (a) R.R. Gagné und C.L. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1443; (b) J.E. Sutton und H. Taube, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3125.
- 7 (a) I. Motoyama, K. Suto und M. Katada, *Chem. Lett.* (1983) 1215; (b) A.G. Osborne, R.E. Hollands und A.G. Nagy, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 229.
- 8 M.V. Robin und P. Day, *Inorg. Chem. Radiochem.*, 10 (1967) 247.
- 9 **6a**: Lit. **7a**: **6b**: (a) F. Kaufman und D.O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6198; (b) C. Levanda, K. Bechgaard und D.O. Cowan, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 2700; (c) T.-Y. Dong, D.N. Hendrickson, K. Iwai, M.J. Cohn, S.J. Geib, A.L. Rheingold, H. Sano, I. Motoyama und S. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7996; **6c**, **6d**: (d) W. Morrison, Jr., S. Krogsrud und D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1998; **6e**, **6f**: Lit. **9b**: **6g**: (e) E.E. Bunel, L. Valle, N.L. Jones, P.J. Carroll, M. Gonzalez, N. Munoz und J.M. Manriquez, *Organometallics*, 7 (1988) 789; **7a**: (f) C. LeVanda, K. Bechgaard, D.O. Cowan, U.T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, G.A. Candela und R.L. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3181; **7b**: (g) U.T. Mueller-Westerhoff und P. Eilbracht, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 9272; (h) W.H. Morrison, Jr. und D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2331; (i) A.F. Diaz, U.T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzari und M. Tanner, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1982) C45; **8**: (j) S. Iijima, I. Motoyama und H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980) 3180.
- 10 (a) N.S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.*, 8 (1967) 391; (b) D.O. Cowan, C. LeVanda, J. Park und F. Kaufman, *Acc. Chem. Res.*, 6 (1973) 1; (c) T.J. Meyer, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 94; (d) P. Day, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1 (1981) 149; (e) Y. Wong und P.N. Schatz, *Prog. Inorg. Chem.*, 28 (1981) 369.
- 11 T.Y. Dong, D.N. Hendrickson, C.G. Pierpont und M.F. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 963.