

Preliminary Communication

Paramagnetisches $[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]\text{BF}_4$, eine gemischtvalente metallorganische Verbindung *

Nianyong Zhu und Heinrich Vahrenkamp

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-79104 Freiburg (Deutschland)

(Eingegangen den 21. November 1993)

Abstract

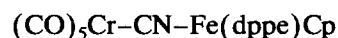
The red closed-shell diamagnetic complex $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{CN}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}$ (**1**) is obtained from $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$ and $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeBr}$. Oxidation with $[(p\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}]\text{BF}_4$ converts it into the dark brown paramagnetic title compound **2**. The crystal structure of **2**, featuring a close to linear Cr–C–N–Fe arrangement, shows no unusual molecular details related to the odd-electron nature of the complex. Spectroscopic data of **2**, including a strong IT band at 1130 nm, indicate that **2** is a heterometallic mixed valence complex of class II with a high degree of delocalization.

Key words: Chromium; Iron; Carbonyl; Paramagnetism; Phosphorus

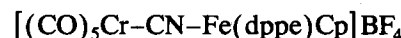
Das Phänomen der Gemischtvalenz zeigt sich im Berliner Blau als einer der am längsten bekannten Verbindungen mit dieser Eigenschaft. Die darin zum Ausdruck kommende Fähigkeit des Cyanid-Ions zur Metallatom-Verknüpfung und Elektronendelokalisation hat in der klassischen Koordinationschemie die Synthese zahlreicher cyanidverbrückter Mehrkernkomplexe [1] und die Untersuchung ihrer elektronischen Eigenschaften [2] einschließlich der elektrischen Leitfähigkeit [3] ausgelöst. In der metallorganischen Chemie gibt es bisher noch wenige Untersuchungen dieser Art an cyanidhaltigen Verbindungen. Deren wesentliche stammen von Connelly *et al.*, die eine Serie von Zweikernkomplexen mit $(\text{R}_3\text{P})_n(\text{CO})_{5-n}\text{Mn}-\text{CN}$ -Baueinheiten auf Elektronenübertragungen und die Eigenschaften ihrer paramagnetischen Oxidationsprodukte untersuchten [4].

Unser Beitrag zu dieser Thematik besteht bisher in den Redox-Studien einiger Zweikernkomplexe mit $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{CN}$ -Baueinheiten [5]. Wir haben jetzt be-

geben, diese Studien durch systematische Variation der Organometall-Baueinheiten in cyanidverbrückten Mehrkernkomplexen zu vertiefen. Als erstes signifikantes Ergebnis davon soll hier die gemischtvalente Cr–CN–Fe-Verbindung **2** vorgestellt werden. Anlaß zur Synthese von **2** waren die bekannten Tatsachen, daß beide darin enthaltenen Baugruppen in Form der Verbindungen $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$ [6] und $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeCN}$ [7] sich bei praktisch dem gleichen Potential elektrochemisch reversibel oxidieren lassen und daß die daraus resultierenden 17-Elektronen-Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{-CN}$ [8] und $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeCN}]\text{PF}_6$ [7] als anscheinend stabile Verbindungen beschrieben sind.



(1)



(2)

Der rote Zweikernkomplex **1** bildet sich in Anlehnung an Synthesen ähnlicher Verbindungen praktisch quantitativ aus $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$ und $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeBr}$ in CH_2Cl_2 . Seiner roten Farbe entspricht eine UV-VIS-Bande bei 472 nm ($\epsilon = 570$, in CH_2Cl_2). In seinem IR-Spektrum (in CH_2Cl_2) liegt die CN-Bande mit $2115(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$ im für diese Komplexe typischen Bereich. Die CO-Banden bei $2056(\text{w})$, $1973(\text{w,sh})$, $1930(\text{s})$ und $1898(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ weisen den CN–Fe–(dppe)Cp-Molekülteil als recht schwachen π -Akzeptor gegenüber der $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Einheit aus, vgl. etwa $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{CNH}$ [9]. Der hieraus resultierende Verdacht, daß aus **1** vielleicht die isomere Verbindung $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{NC}-\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}$ (**3**) entstanden sein könnte, wurde durch Synthese von **3**, welches noch niedrigere $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Banden zeigt, widerlegt [10].

Das zyklische Voltammogramm von **1** in CH_2Cl_2 zeigt durch eine Welle bei $E_{1/2} = +0.30 \text{ V}$ gegen Ag/AgCl die leichte und reversible Einelektronen-Oxidation des Komplexes an, gefolgt von einer zweiten reversiblen Oxidation bei $+1.00 \text{ V}$ und einer irreversiblen Oxidation bei $+1.71 \text{ V}$. Die präparative Oxidation von **1** zu **2** gelingt, wiederum nahezu quantitativ, mit $[(p\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}]\text{BF}_4$ in CH_2Cl_2 . Der tiefbraune, kristalline Komplex **2** ist bei Raumtemperatur stabil und beliebig lagerfähig. Seine Identität wurde durch Strukturanalyse [11*] bewiesen, vgl. Abb. 1.

Correspondence to: Prof. H. Vahrenkamp.

* Gewidmet Herrn Prof. Dr. H. Werner zum 60. Geburtstag.

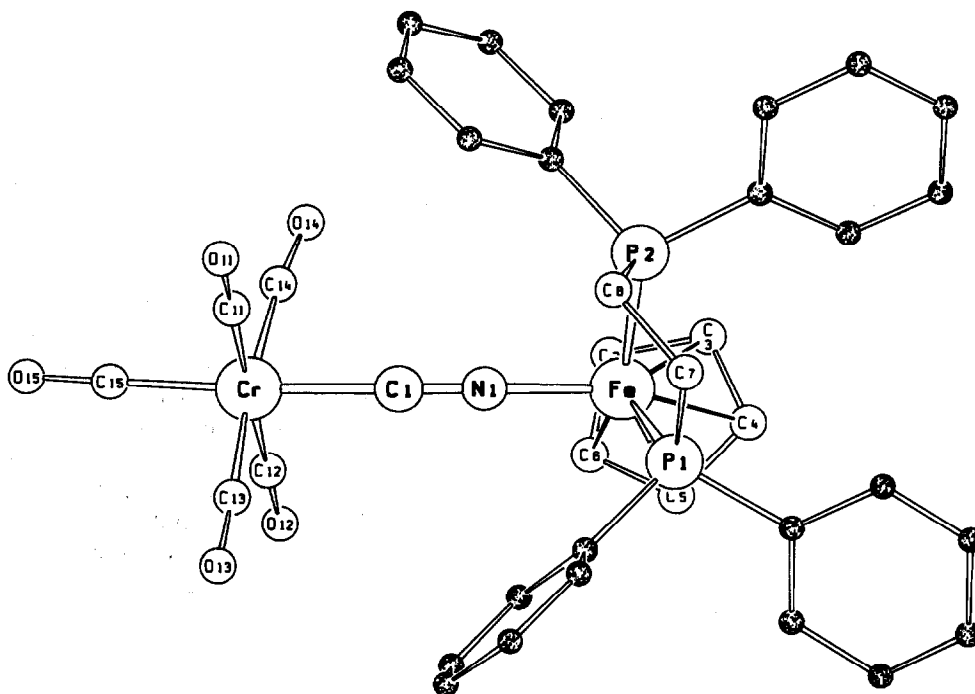


Abb. 1. Ansicht des Molekülkations von **2** (C1-N1 in der Papierebene). Ausgewählte Atomabstände: Cr-C1 200(1), C1-N1 114(1), Fe-N1 189(1), Cr-C11 188(2), Cr-C12 190(2), Cr-C13 187(2), Cr-C14 185(1), Cr-C15 187(2), Fe-P1 226.8(3), Fe-P2 225.1(3), Fe-C2 214(1), Fe-C3 213(1), Fe-C4 211(1), Fe-C5 211(1), Fe-C6 213(1) pm. Bindungswinkel: Cr-C1-N1 173(1), Fe-N1-C1 165(1), N1-Fe-P1 94.7(2), N1-Fe-P2 87.7(2), P1-Fe-P2 83.9(1).

Kein Detail der Molekülstruktur von **2** weist signifikant darauf hin, daß der Komplex ein Elektron zuwenig besitzt. Weder der C-N-Abstand noch die Abstände des Cyanidliganden zu den Metallatomen sind ungewöhnlich [1]. Gleiches gilt für die Abstände der Metallatome zu ihren übrigen Liganden oder die Koordinationsgeometrie der beiden Metallatome. Dies deutet darauf hin, daß das Elektronendefizit in **2** durch Delokalisation ausgeglichen wird, wie es sich auch durch Strukturvergleich der beiden Komplexe **4** und **[4]⁺** (**4** = $(dppe)_2(CO)Mn-CN-Rh(CO)_2Cl$) ergab [12]. Das einzig Erwähnenswerte an der Struktur von **2** ist die nicht vollständig lineare Cr-C-N-Fe-Anordnung mit Valenzwinkeln von 173° am C-Atom und 165° am N-Atom, die unseres Erachtens auf intramolekulare Abstoßungen zwischen den Carbonylgruppen 11 und 13 am Chrom und dem dppe-Liganden am Eisen beruht.

Im IR-Spektrum von **2** (in CH_2Cl_2) ist die $\tilde{\nu}(CN)$ -Bande im Vergleich zu der von **1** um den sehr großen Betrag von 104 cm^{-1} auf 2011 cm^{-1} abgesenkt, während die $\tilde{\nu}(CO)$ -Banden auf 2077(w) und 1949(s)

cm^{-1} angestiegen sind. Die darin zum Ausdruck kommende stark verringerte Cr-CO-Rückbindung entspricht der positiven Ladung im Komplex. Das ESR-Spektrum von **2** in CH_2Cl_2 zeigt ein ca. 200 Gauss breites unstrukturiertes Signal für einen *g*-Wert von 2.115, aus dem sich keine Aussage zur Lokalisierung des ungepaarten Elektrons ableiten läßt.

Im Elektronenspektrum von **2** ist die Bande von **1** im sichtbaren Bereich in zwei intensivere Banden bei 400 nm ($\epsilon = 1170$) und 504 nm ($\epsilon = 820$) (in CH_2Cl_2) aufgespalten. Zusätzlich tritt im nahen IR bei 1140 nm (8770 cm^{-1}) eine sehr intensive Bande ($\epsilon = 4500$) mit einer Halbwertsbreite von 3730 cm^{-1} auf. Diese Bande ist von charakteristischer Form und Lage für die Intervallenz-Transfer (IT)-Banden von gemischtvalenten Systemen der Klasse II in der Terminologie von Robin und Day [13], und ihre Lage ist, wie zu erwarten, stark lösungsmittelabhängig (in Aceton $\lambda = 920\text{ nm}$, $\epsilon = 3300$). Sie wird hier zum ersten Mal bei metallorganischen Zweikernkomplexen mit Cyanid-Verbrückung beobachtet, vgl. Lit. [4]. Mit den Formeln von Hush [14,15] für die Beziehung zwischen Halbwertsbreite und Absorptionsmaximum der IT-Bande läßt sich gemäß $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = [2310 \cdot \tilde{\nu}_{max}]^{1/2}$ eine Halbwertsbreite von 4500 cm^{-1} ausrechnen. Dies ist in brauchbarer Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert und

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

läßt gemäß $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = [2310(\tilde{\nu}_{\max} - \Delta E)]^{1/2}$ die weitergehende Interpretation zu, daß die beiden durch den IT-Übergang verknüpften Redoxzustände sich in ihrer Energie nur wenig unterscheiden (ΔE ca. 2600 cm^{-1}). Der Valenz-Delokalisations-Parameter α [13–15], der sich nach der Formel $\alpha^2 = (4.24 \cdot 10^{-4} \cdot \epsilon \cdot \Delta\tilde{\nu}_{1/2}) / (\tilde{\nu}_{\max} \cdot d^2)$ aus den Parametern der IT-Absorption und dem über die Strukturanalyse bekannten Fe–Cr-Abstand d (5.0 \AA) ausrechnen läßt, fällt für **2** mit $\alpha = 0.17$ ungewöhnlich hoch aus, vgl. Lit. [2,14].

Die Interpretation aller an **2** erhaltenen Meßwerte ergibt damit ein konsistentes Bild eines deutlich delokalisierten Zweikernkomplexes mit einem ungepaarten Elektron. Die leichte elektrochemische und präparative Zugänglichkeit von **2** war durch das sehr ähnliche Redoxverhalten der beiden Komplexfragmente [6,7] vorherzusehen. Weder die Strukturanalyse noch die ESR-Daten von **2** erlauben eine Lokalisierung des ungepaarten Elektrons in einer der beteiligten Baugruppen. Die Auswertung der NIR-Spektren unterstützt diese Feststellung, indem sie **2** zwar in die Klasse II der gemischtvalenten Systeme einordnet, aber mit Delokalisations-Parametern, die in Richtung auf die vollständig delokalisierte Klasse III hinweisen.

Experimentelles

Umsetzungen wurden unter Luftausschluß durchgeführt. Die Elektronenspektren wurden mit einem Cary 14-Gerät, die ESR-Spektren mit einem Varian EPR-Spektrometer E-9 aufgenommen. Die zyklischen Voltammogramme wurden mit einem PAR Mod. 175 Programmer und PAR Mod. 173 Potentiostat erhalten.

1: 92 mg (0.38 mmol) $Na[Cr(CO)_5CN]$ und 229 mg (0.38 mmol) $Cp(dppe)FeBr$ in 10 ml CH_2Cl_2 wurden 30 min. gerührt. Nach Filtration durch 5 cm Kieselgel und Nachwaschen mit 20 ml CH_2Cl_2 wurde i. Vak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in 2 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, mit 8 ml Petrolether ($60\text{--}70^\circ\text{C}$) überschichtet und zur Kristallisation bei -27°C stehengelassen. Es fielen 0.26 g (93%) **1** in Form roter Nadeln aus. $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$, int. TMS): 7.19–7.93 (m, 20H, C_6H_5), 4.16 (s, 5H, Cp), 2.45 (m, 4H, C_2H_4). Analyse Gef.: C, 59.50; H, 3.96; N, 1.84. $C_{37}H_{29}CrFeNO_5P_2$ (737.4) Ber.: C, 60.26; H, 3.96; N, 1.90%.

2: Zu 54 mg (0.073 mmol) **1** in 6 ml CH_2Cl_2 wurden 42 mg (0.073 mmol) $[(BrC_6H_4)_3N]BF_4$ gegeben. Nach

10 min. Rühren wurde i. Vak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde viermal mit je 5 ml Ether gewaschen, dann in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mit 10 ml Ether überschichtet. Über Nacht schieden sich 52 mg (87%) dunkelbraunes kristallines **2** ab. Analyse Gef.: C, 53.63; H, 3.50; N, 1.65. $C_{37}H_{29}BCrF_4FeNO_5P_2$ (824.2) Ber.: C, 53.92; H, 3.55; N, 1.70%.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Land Baden-Württemberg unterstützt. Wir danken Prof. J. Heinze, Prof. D. Siebert und Prof. W. Mäntele und ihren Mitarbeitern für Messungen und Herrn Dr. W. Deck für Hilfe bei der Strukturanalyse.

Literatur und Bemerkungen

- 1 W.P. Fehlhammer und M. Fritz, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 1243.
- 2 F. Scandola, R. Argazzi, C.A. Bignozzi, C. Chiorboli, M.T. Indelli und M.A. Rampi, *Coord. Chem. Rev.*, 125 (1993) 283.
- 3 J. Metz und M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 828.
- 4 G.A. Carriedo, N.G. Connelly, S. Alvarez, E. Perez-Carreño und S. Garcia-Granda, *Inorg. Chem.*, 34 (1993) 272, sowie darin zitierte Arbeiten.
- 5 B. Oswald, A.K. Powell, F. Rashwan, J. Heinze und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 243.
- 6 W.P. Fehlhammer und C. Moinet, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) C 55.
- 7 P.M. Treichel, D.C. Molzahn und K.P. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) 191.
- 8 H. Behrens und D. Herrmann, *Z. Naturforsch.*, 21b (1966) 1236.
- 9 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 25.
- 10 N. Zhu und H. Vahrenkamp, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 11 Kristalldaten: $C_{37}H_{29}BCrF_4FeNO_5P_2$, $M = 824.21$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 1829.0(4)$, $b = 1110.9(2)$, $c = 1915.3(4)$ pm, $\beta = 107.55(3)^\circ$, $V = 3.710(1)\text{ nm}^3$, $d_{\text{ber.}} = 1.48\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 8.3\text{ cm}^{-1}$, Nonius CAD4-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, $\theta = 2\text{--}25^\circ$, 2677 unabhängige Reflexe, 292 Variable, $R = 0.078$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400431, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 12 F.L. Atkinson, A. Christofides, N.G. Connelly, H.J. Lawson, A.C. Loyns, A.G. Orpen, G.M. Rosair und G.H. Worth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 1441.
- 13 M.B. Robin und P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 10 (1967) 247.
- 14 C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.*, 30 (1983) 1.
- 15 N.S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.*, 8 (1967) 391.