Reversible Öffnung von Metall-Metall-Bindungen: Quantitative Untersuchung des Ringöffnungsgleichgewichts von $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SeAryl}^+$

Reversible Opening of Metal Metal Bonds: Quantitative Analysis of the Ring Opening Equilibrium for $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SeAryl}^+$

Patrizia Lau, Gottfried Huttner* und Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Herrn Prof. Dr. Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **46b**, 719–728 (1991); eingegangen am 16. Oktober 1990

Reversible Metal Metal Bond Opening, Thermodynamics, "Inidene" Compounds, Selenylum Ligands

The compounds $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SeR}^+$ are isoelectronic analogues of the well known "inidene"-species $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{ER}^+$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$). While these latter "inidene" compounds exist in an open form with no metal-metal-interaction and the main group atom in a trigonal planar environment allowing for a three-center- 4π -system $\text{M} \cdots \text{E} \cdots \text{M}$, their isoelectronic selenium analogues generally show equilibria between the "inidene"-type metal metal non bonded forms and their metal metal bond closed cyclic isomers. In a valence bond picture the four electrons, delocalized in the three-center- 4π -system of the open isomers, are localized in the closed ones: two in the metal metal bond and two as a lone pair at a pyramidally coordinated selenium center.

The corresponding equilibria are quantitatively analyzed for $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SeR}^+$ ($\text{R} = {}^i\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (**1**), ${}^i\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (${}^i\text{Tol}$) (**2**), ${}^o\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (${}^o\text{Tol}$) (**3**)) by UV/VIS spectroscopy of their solutions at different temperatures. The ring opening process which corresponds to the reversible opening of a metal metal bond is found to be entropically driven with reaction-entropies of around 25 $[\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}]$. Correspondingly, imposing steric hindrance on R , $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SeMes}^+$ (**4**) yields a stable bond opened "inidene"-type compound. Reducing steric hindrance in $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{Se}^+\text{Pr}$ (**5**) gives the bond closed form as the only detectable isomer.

Einleitung

Komplexe des Typs $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{ER}$, in denen Sechsen-Elektronen-Hauptgruppenbausteine RE mit trigonal-planar koordiniertem E zwischen zwei 16-Elektronen-Übergangsmetallkomplexfragmente (z. B. $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ oder $\text{Cr}(\text{CO})_5$) eingebunden sind – sogenannte „Iniden“-Verbindungen **A** –, sind für Elemente der fünften Hauptgruppe ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) seit langem bekannt und stellen eine gut untersuchte Verbindungsklasse dar [1]. Die isoelektronischen Analoga der sechsten Hauptgruppe $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{ER}^+$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [2–5] liegen dagegen in der Regel in einer valenzisomeren ringgeschlossenen Form **B** vor, in der das Hauptgruppenelement E pyramidal koordiniert ist. Nur für $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SPh}^+$ war bisher ein offener Bau entsprechend **A**, mit einem für „Iniden“-Komplexe

charakteristischen Dreizentren- 4π -System nachgewiesen worden [3].

Ein Valenztautomerengleichgewicht $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ war schon früher für Stibinidenkomplexe abgeleitet worden [6], hatte aber nicht direkt beobachtet werden können. Aus der organischen Chemie ist bekannt, daß dreigliedrige Ringe bei geeigneter Elektronenzahl einer electrocyclischen Ringöffnungsreaktion unterliegen; dies wurde beispielsweise an Oxirane von R. Huisgen eingehend untersucht [7]. Bei den hier vorgestellten metallorganischen Komplexen, die isolobale Analoga von Oxirane sind, läßt sich ein Gleichgewicht vom Typ $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$,

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Huttner.

das zugleich der reversiblen Öffnung einer Metall-Metall-Bindung entspricht, direkt nachweisen [4]. Wir haben dieses Gleichgewicht am Beispiel der Kation-Komplexe $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SeR}^+$ ($\text{Cp}' = \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{}^i\text{PrCF}_3-\text{C}_6\text{H}_4$ (**1**), $\text{}^p\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$ ($\text{}^p\text{Tol}$) (**2**), $\text{}^o\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$ ($\text{}^o\text{Tol}$) (**3**)) untersucht, um Informationen darüber zu erhalten, welche Parameter seine Lage vorwiegend beeinflussen. Mit diesem Wissen sollte es möglich sein, auch für die schwereren Homologen ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$) die bislang unbekannten Komplexe des „Iniden“-Typs (**A**) zugänglich zu machen und so die isoelektronische Reihe der „Iniden“-Komplexe mit Zentralelementen der sechsten Hauptgruppe zu vervollständigen.

Diskussion und Ergebnisse

Die Kation-Komplexe $(\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{SeR}^+$ lassen sich durch Oxidation der Radikal-Komplexe $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSeR}]^\cdot$ mit AgPF_6 als Oxidationsmittel darstellen. Die Radikal-Komplexe selbst sind durch Umsetzung des $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ -Adduktes mit Diseleniden zugänglich [8].

In Abhängigkeit vom organischen Rest R am Hauptgruppenelement entstehen Verbindungen des Bautyps **A** oder **B**; eine einfache Unterscheidung zwischen beiden Bauformen erlauben die UV/VIS-Spektren: Verbindungen des „Iniden“-Typs (**A**) zeigen eine prominente Absorptionsbande bei *ca.* 600 nm ($\epsilon > 20\,000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die sich auf einen Elektronenübergang im Dreizentren- 4π -System zurückführen lässt [1, 4]. Alle ringgeschlossenen Verbindungen (**B**) zeigen dagegen eine weniger intensive Absorptionsbande bei etwa 450 nm ($\epsilon \approx 13\,000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), für die vermutlich die Metall-Metall-Bindung verantwortlich ist [9].

Die hier vorgestellten Verbindungen **1–3** zeigen bei Raumtemperatur in Lösung beide Absorptionsbanden in unterschiedlichen Intensitäten. Es liegen also beide Isomere nebeneinander vor. Kühlt man diese Lösungen ab, so registriert man eine Abnahme der Bande **A** bei gleichzeitiger Zunahme der Bande **B** (Abb. 1).

Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht also zugunsten der ringgeschlossenen Spezies **B**. Bei genügend tiefer Temperatur liegt nur noch das Isomere **B** in Lösung vor. Diese Temperaturabhängigkeit ist vollständig reversibel.

Für die Verbindungen **1–3** wurde die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K = [\text{A}]/[\text{B}]$ quantitativ untersucht.

Die aus der Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ (Abb. 2) ermittelten Reaktionsenthalpien (ΔH°) und Reaktionsentropien (ΔS°) für die Ringöffnungsreaktion $\text{B} \rightarrow \text{A}$ sind in Tab. I wiedergegeben.

Es ergibt sich für alle Verbindungen eine positive Reaktionsenthalpie. Auch die Reaktionsentropie ist stets positiv und nach $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ für den Ablauf der Reaktion verantwortlich. Die Reaktionsenthalpien sind von der Art der Reste innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig. Die stets positive Reaktionsentropie entspricht der Vorstel-

Abb. 1. Änderung des UV/VIS-Spektrums von Verbindung **2** und **3** in Abhängigkeit von der Temperatur (in CH_2Cl_2).

Abb. 2. Graphische Darstellung von $\ln K$ gegen $1/T$ für die Verbindungen **1**–**3**. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der Regressionsgeraden.

lung, daß durch die Ringöffnung zum trigonal-planaren System (Isomer **A**) die sterischen Behinderungen gegenüber dem dreigliedrigen Ring (Isomer **B**) reduziert sind. Besonders groß ist dieser Effekt für die *o*-Tolyl-substituierte Verbindung **3**, in der die *ortho*-ständige Methylgruppe des Aromaten den Ringschluß erheblich behindert. Qualitativ kann man diesen Effekt direkt aus dem Vergleich der UV/VIS-Spektren von **2** und **3** (Abb. 1) ablesen.

Die Schlußfolgerung, daß die Öffnung des dreigliedrigen Rings (**B**) zum offenen System (**A**) eine entropiegetriebene Reaktion ist, war bereits aus der Auswertung der Temperaturabhängigkeit der UV/VIS-Spektren von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SePh}^+$ gezogen worden [4]. Die dort eingesetzte Methode für die quantitative Auswertung der Spektren erwies

	Verbindung $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SeR}^+\text{PF}_6^-$ R = <i>p</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄ (1) R = <i>p</i> -Tol (2) R = <i>o</i> -Tol (3)		
ΔH° [kJ/mol]	8,4(6)	9,2(8)	9,9(3)
ΔS° [J/Kmol]	13(2)	18(3)	36 (2)
ΔG^{298} [kJ/mol]	+4,5	+3,8	-0,8

Tab. I. Reaktionsenthalpien ΔH° und Reaktionsentropien ΔS° für die Ringöffnung **B**→**A**. In Klammern Standardabweichungen, bezogen auf die letzte angegebene Dezimale.

sich im Rahmen dieser Untersuchung jedoch als unzuverlässig (siehe Exp. Teil) und die für $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SePh}^+$ angegebenen Werte sind daher zu revidieren:

$$\Delta H^\circ = 9,4 \text{ kJ/mol (statt } 19,5 \text{ kJ/mol [4])}$$

$$\Delta S^\circ = 21 \text{ J/Kmol (statt } 72 \text{ J/Kmol [4])}$$

Diese Werte fügen sich in das Spektrum der hier erhaltenen Werte sehr gut ein.

Die geringen Unterschiede in der freien Energie zwischen ringgeschlossenem Isomer **B** und ringgeöffnetem Isomer **A** für alle bisher untersuchten Verbindungen $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SeAryl}^+$ (**1–3** und Aryl = Ph [4]) legen die Annahme nahe, daß die Struktur, die diese Verbindungen im Festkörper einnehmen, durch Gitterkräfte bestimmt werden könnte. Durch Kristallisation dieser Komplexe unter verschiedenen Bedingungen sollte versucht werden, ob es möglich wäre, sie wahlweise in der offenen oder in der geschlossenen Form im Kristall zu halten. Bislang konnten geeignete Einkristalle nur von **3** erhalten werden, das im Festkörper in der ringgeschlossenen Form vorliegt (Abb. 3, Tab. II–IV) [10]. Der extrem lange Mn–Mn-Bindungsabstand (311,8 pm) kann als Hinweis auf die Tendenz des Moleküls, eine ringgeöffnete Geometrie einzunehmen, gewertet werden. Dies belegt auch der Vergleich mit den Strukturen

Tab. II. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **3**.

Verbindung	$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{Mn}_2\text{O}_4\text{PSe}$
Molgewicht	695,22
Raumgruppe	$P2_1/c$ (14)
Kristallsystem	monoklin
<i>a</i> [pm]	773,0(4)
<i>b</i> [pm]	253,8(2)
<i>c</i> [pm]	1330,0(8)
β [°]	92,06(5)
<i>V</i> [pm ³]	$2607(3) \times 10^6$
<i>Z</i>	4
d_{ber} [g cm ⁻³]	1,77
μ [cm ⁻¹]	24,42
Diffraktometer	Nicolet (Siemens) R 3
Strahlung [pm]	Mo–K α (71,069)
Meßtemperatur [K]	298
Krist. Dimension [mm]	0,30 × 0,50 × 0,40
Scan-Technik	ω -scan
2 θ -Bereich [°]	2–44
Scan-Geschw. [°/min]	1,8–29,3
Gemessene Reflexe	3582
Unabhängige Reflexe	2324
Beobachtete Reflexe	3150
σ -Kriterium	$F > 4\sigma(F)$
Absorptionskorrektur	Exp. ψ -scan
Rechenprogramm	SHELXTL-PLUS [11]
<i>R</i> ; <i>R</i> _w	0,071; 0,060
Wichtung	$1/\sigma^2$
Verfeinerte Parameter	248

analog gebauter schwefel- bzw. tellurhaltiger Verbindungen:

^dMn–Mn
 293,0 pm [2]
 311,8 pm
 301,0 pm [5]

Abb. 3. Molekülstruktur von Verbindung **3** im Kristall.

Abstände^a

Mn(1)–Mn(2)	311,8	Se–C(6)	195,1(8)
Mn(1)–Se	239,5(3)	C–C _(Ar) *	139,5
Mn(2)–Se	238,0(3)	C(5)–C(7)	151(2)
Mn(1)–C _(Cp) *	217,0	C–O _(Mn1) *	114,2
Mn(2)–C _(Cp) *	218,7	C–O _(Mn2) *	116,8
Mn(1)–C _(CO) *	184,2	Mn(2)–C _(CO) *	180,0

Winkel^a

Mn(1)–Se–Mn(2)	81,5(1)	Se–C(6)–Mn(1)	107,6(2)
Se–Mn(1)–Mn(2)	49,0	Se–C(6)–Mn(2)	113,1(2)
Se–Mn(2)–Mn(1)	49,4	C(11)–Mn(1)–C(12)	83,9(7)
		C(21)–Mn(2)–C(22)	87,4(6)

Torsionswinkel	C _x –Mn(1)–Mn(2)–C _x	59,8
----------------	--	------

Tab. III. Wichtigste Abstände (pm) und Winkel (Grad) von **3**.

^a In Klammern Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle; C_x = Mittelpunkt des Cp'-Rings, * = Mittelwert.

Tab. IV. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturparameter von **3**.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U _{eq}
Se	.0863(2)	.15651(4)	.26322(9)	.0269(4)
Mn1	-.0806(3)	.12235(7)	.1226(1)	.0286(7)
Mn2	-.1315(3)	.11258(7)	.3533(1)	.0291(7)
C1	-.100(1)	.2569(3)	.2435(6)	.035(5)
C2	-.112(1)	.3117(3)	.2383(6)	.041(5)
C3	.036(1)	.3425(3)	.2525(6)	.053(6)
C4	.196(1)	.3186(3)	.2718(6)	.040(5)
C5	.208(1)	.2638(3)	.2770(6)	.032(5)
C6	.060(1)	.2330(3)	.2628(6)	.035(5)
C7	.386(2)	.2417(6)	.303(1)	.072(7)
C11	.005(2)	.1801(5)	.057(1)	.045(6)
O11	.066(2)	.2152(4)	.0166(7)	.064(5)
C12	-.289(2)	.1577(5)	.1092(9)	.043(5)
O12	-.410(1)	.1798(4)	.0865(7)	.060(4)
C13	-.124(1)	.0370(3)	.1275(6)	.043(4)
C14	.057(1)	.0467(3)	.1271(6)	.041(4)
C15	.092(1)	.0741(3)	.0372(6)	.032(3)
C16	-.066(1)	.0815(3)	-.0179(6)	.036(3)
C17	-.200(1)	.0585(3)	.0379(6)	.050(4)
C18	.270(2)	.0877(6)	.004(1)	.055(4)
C21	-.205(2)	.1736(6)	.4055(8)	.038(5)
O21	-.252(1)	.2113(4)	.4465(7)	.062(4)
C22	-.344(2)	.1063(5)	.2927(9)	.035(5)
O22	-.488(1)	.1006(4)	.2645(7)	.049(4)
C23	.058(1)	.0490(4)	.3868(6)	.051(4)
C24	.068(1)	.0871(4)	.4652(6)	.037(3)
C25	-.097(1)	.0895(4)	.5096(6)	.045(4)
C26	-.208(1)	.0530(4)	.4587(6)	.055(4)
C27	-.113(1)	.0279(4)	.3828(6)	.055(4)
C28	.219(2)	.1172(7)	.505(1)	.081(5)
P	.5583(5)	.4442(1)	.2464(2)	.032(1)
F1	.544(1)	.4882(3)	.1593(5)	.052(3)
F2	.562(1)	.3988(3)	.1624(5)	.045(3)
F3	.573(1)	.4000(3)	.3320(5)	.050(3)
F4	.556(1)	.4895(3)	.3308(5)	.053(3)
F5	.7665(9)	.4483(3)	.2456(5)	.049(3)
F6	.3475(9)	.4407(3)	.2472(5)	.050(3)

Die Lage des Gleichgewichts **A** ⇌ **B** wird also vor allem durch die sterischen Anforderungen im jeweiligen Komplex beeinflusst, während induktive oder mesomere elektronische Effekte keinen erkennbaren Einfluß ausüben (vgl. Verbindung **1** und **2**).

Folglich sollte es möglich sein, mit sterisch anspruchsvollen Resten R Verbindungen des „Iniden“-Typs zu erhalten. In der Tat ist dies bereits für die mesitylsubstituierte Verbindung [Cp'(CO)₂Mn]₂SeMes⁺ (**4**) der Fall: Selbst beim Abkühlen auf 198 K findet sich im UV/VIS-Spektrum nur die für Verbindungen des Bautyps **A** charakteristische Absorptionsbande (Abb. 4).

Bei den homologen Tellur-Verbindungen führt die Strategie – der Einbau sterisch anspruchsvoller Reste R – ebenfalls zum Erfolg: Für den Komplex [Cp'(CO)₂Mn]₂TeMes⁺ findet man, strukturanalytisch belegt, eine ringgeöffnete Geometrie, wie sie allen Spezies vom „Iniden“-Typ zugrunde liegt [12].

Vermindert man die sterischen Anforderungen in den Verbindungen durch den Einbau kleinerer Reste R [13], wie z. B. im Komplex [Cp'(CO)₂Mn]₂Se'Pr⁺ (**5**), so erhält man Verbindungen vom Bautyp **B**; im UV/VIS-Spektrum registriert man nur die entsprechende kurzwellige Bande (Abb. 4).

Auch wenn die UV/VIS-Spektren für **4** und **5** das Vorliegen eines Isomers vom Typ **A** bzw. **B** klar belegen (Abb. 4), bedeutet dies nicht, daß eine Isomerisierung **A** ⇌ **B** nicht mehr stattfände, sondern vielmehr, daß eine der Formen deutlich insta-

Abb. 4. UV/VIS-Spektren der Verbindungen **4** (---) und **5** (—) (298 K, CH_2Cl_2).

biler ist als die andere und daher nicht mehr direkt beobachtet werden kann. Indiz dafür sind die in der NMR-Spektroskopie beobachteten Koaleszenzphänomene: Bei Raumtemperatur findet man für beide Isomere (**A**, **B**) jeweils die Protonen-Resonanzsignale äquivalenter Cp' -Liganden. Beim Abkühlen der in CD_2Cl_2 gelösten Proben beobachtet man jedoch für alle Verbindungen des Bautyps **B** (bzw. für Komplexe, die bei tiefer Temperatur eine solche Geometrie einnehmen) eine Aufspaltung der Protonen-Resonanzsignale dieses Liganden, die zwei chemisch verschiedene Cp' -Liganden im Verhältnis 1:1 anzeigt. Die Koaleszenztemperaturen betragen dabei ungefähr 240 K. Diese Dynamik läßt sich folgendermaßen verstehen: Bei Raumtemperatur erfolgt in Lösung ein schneller Austausch der nichtäquivalenten Cp' -Protonen und ein Mittelwertsspektrum wird beobachtet. Aufgrund des geringen Energieunterschieds zwischen „offener“ und „geschlossener“ Form [4] liegt es nahe, daß ein solcher Austausch über eine ringgeöffnete Spezies vom Typ **A** (d.h. über einen

planaren Komplex ohne Metall-Metall-Bindung) verläuft [14]. Beim Abkühlen wird dieser Isomerisierungsprozeß eingefroren und es lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum die Signale für zwei nicht äquivalente Cp' -Reste im Verhältnis 1:1, entsprechend einer *trans*-Anordnung der Cp' -Ringe in den Isomeren vom Typ **B**, finden. Signale, die auf Isomere vom Bautyp **B** jedoch mit *cis*-ständigen Cp' -Liganden hinweisen würden, wurden in keinem Fall beobachtet.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen vom Bautyp **A** („Iniden“-Komplexe) dagegen zeigen bis herunter zu 200 K (niedrigste Meßtemperatur) stets nur das Signalmuster für eine Sorte von Cp' -Liganden. Dies ist insofern nicht erstaunlich, als bekannt ist, daß in „Iniden“-Komplexen eine Rotation um die $\text{Mn}-\text{E}$ -Achse leicht erfolgen kann [1].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 als Schutzgas in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (J. T. Baker, Korngröße 0,05–0,2 mm) und Kieselgur (Erg. B. 6., Riedel de Haen) wurde im Hochvakuum von Sauerstoff befreit und unter N_2 aufbewahrt.

Die IR-Spektren wurden an einem Infrarot-Spektralphotometer 983 G der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen, die ESR-Spektren an einem Varian-E3-EPR-Spektrometer. Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren wurde ein Gerät der Fa. Bruker (AC 200) verwendet, zur Aufnahme der ^{19}F -NMR-Spektren ein Gerät FX 90 Q der Fa. JEOL. Die Massenspektren wurden an einem Spektrometer Finnigan MAT 8200 ermittelt.

AgPF_6 wurde von der Fa. Janssen, $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$ von der Fa. Johnson Matthey bezogen.

Darstellung der Radikalkomplexe **1a–5a**

2 g $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$ (9,2 mmol) ($\text{Cp}' = \text{CH}_3-\text{C}_3\text{H}_4$) werden in 200 ml THF 3 h bei 10°C bestrahlt. Dabei bildet sich die tiefrote Lösung des $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ -Komplexes [15]. Nach Zugabe der entsprechenden Menge an Diselenid (siehe Tab. V) läßt man noch 3 h bei 15°C unter Lichtausschluß rühren. Die Lösung verfärbt sich dabei dunkelblau. Anschließend werden ca. 10 g Kieselgel zugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit des beladenen Trägermaterials abgezogen. Chromatographie über Kieselgel (Säulendimension: $2,5 \times 20$ cm, -25°C) liefert mit

Verbindung	Diselenid	Laufmittel <i>n</i> -Pentan/CH ₂ Cl ₂	Ausbeute ^a
1a	1,5 g (3,3 mmol) [^p CF ₃ -C ₆ H ₄ Se] ₂ [17]	5/1	950 mg (35%)
2a	1,1 g (3,3 mmol) [^p TolSe] ₂ [18]	3/1	600 mg (25%)
3a	1,1 g (3,3 mmol) [^o TolSe] ₂ [19]	4/1	1600 mg (67%)
4a	1,3 g (3,3 mmol) [MesSe] ₂ [20]	3/1	1020 mg (40%)
5a	0,8 g (3,3 mmol) [ⁱ PrSe] ₂ [21]	5/1	200 mg (10%)

Tab. V. Daten zur Darstellung der Radikal-Komplexe **1a–5a**.^a Ausbeuten bezogen auf eingesetztes Selen.

n-Pentan eine gelbe Zone (nicht umgesetztes Cp'Mn(CO)₃), mit *n*-Pentan/CH₂Cl₂ (10/1) eine grüne Zone ([Cp'(CO)₂Mn]₂Se [16]) sowie bei zunehmender Polarität des Laufmittels (siehe Tab. V) eine dunkelblaue Zone des gewünschten Komplexes. Kristallisation aus *n*-Pentan/CH₂Cl₂ (4/1) liefert kristallines Produkt.

1a: C₁₅H₁₁F₃MnO₂Se (414,14)

Ber. C 43,50 H 2,68,

Gef. C 43,51 H 2,45.

Schmp.: 55 °C; IR (CH₂Cl₂, CaF₂, ν_{CO} [cm⁻¹]): 1988 (vs), 1923 (vs); UV/VIS (CH₂Cl₂, 298 K, λ_{max} [nm] (ε × 10⁻² [l mol⁻¹ cm⁻¹])): 605 (34), 420 (14), 325 (83); ESR (Toluol, 298 K, g_{iso} (a⁵⁵Mn [mT])): 2,0626 (4,8); MS (70 eV; *m/z*, bezogen auf ⁸⁰Se (rel. Intensität in %)): 415 (M⁺, 8), 359 (M⁺-2 CO, 85), 280 (MnSeR⁺, 100), 145 (R⁺, 7), 134 (Cp'Mn⁺, 14), 79 (Cp'⁺, 30), 55 (Mn⁺, 36).

2a: C₁₅H₁₄MnO₂Se (360,17)

Ber. C 50,02 H 3,92,

Gef. C 49,68 H 4,03.

Schmp.: 80 °C (Zers.); IR (CH₂Cl₂, CaF₂, ν_{CO} [cm⁻¹]): 1983 (vs), 1918 (vs); UV/VIS (CH₂Cl₂, 298 K, λ_{max} [nm] (ε × 10⁻² [l mol⁻¹ cm⁻¹])): 605 (34), 390 sh (12), 300 (70); ESR (Toluol, 298 K, g_{iso} (a⁵⁵Mn [mT])): 2,0679 (4,8); MS (70 eV; *m/z*, bezogen auf ⁸⁰Se (rel. Intensität in %)): 361 (M⁺, 10), 305 (M⁺-2 CO, 100), 226 (MnSeR⁺, 9), 134 (Cp'Mn⁺, 14), 91 (R⁺, 34), 79 (Cp'⁺, 12), 55 (Mn⁺, 4).

3a: C₁₅H₁₄MnO₂Se (360,17)

Ber. C 50,02 H 3,92,

Gef. C 50,08 H 4,03.

Schmp.: 75 °C; IR (CH₂Cl₂, CaF₂, ν_{CO} [cm⁻¹]): 1983 (vs), 1918 (vs); UV/VIS (CH₂Cl₂, 298 K, λ_{max} [nm] (ε × 10⁻² [l mol⁻¹ cm⁻¹])): 605 (34), 415 sh (12), 330 (79); ESR (Toluol, 298 K; g_{iso} (a⁵⁵Mn [mT])): 2,0589 (4,6); MS (70 eV; *m/z*, bezogen auf ⁸⁰Se (rel. Intensität in %)): 361 (M⁺, 11), 305 (M⁺-2 CO, 100), 226 (MnSeR⁺, 20), 134 (Cp'Mn⁺, 13), 91 (R⁺, 93), 79 (Cp'⁺, 15), 55 (Mn⁺, 55).

4a: C₁₇H₁₈MnO₂Se (388,23)

Ber. C 52,60 H 4,67,

Gef. C 52,26 H 4,69.

Schmp.: 63 °C; IR (CH₂Cl₂, CaF₂, ν_{CO} [cm⁻¹]): 1980 (vs), 1920 (vs); UV/VIS (CH₂Cl₂, 298 K, λ_{max} [nm] (ε × 10⁻² [l mol⁻¹ cm⁻¹])): 600 (34), 350 (79), 315 (74); ESR (Toluol, 298 K, g_{iso} (a⁵⁵Mn [mT])): 2,0700 (4,8); MS (70 eV; *m/z*, bezogen auf ⁸⁰Se (rel. Intensität in %)): 389 (M⁺, 7), 333 (M⁺-2 CO, 100), 254 (MnSeR⁺, 32), 134 (Cp'Mn⁺, 12), 119 (R⁺, 97), 79 (Cp'⁺, 15), 55 (Mn⁺, 28).

5a: C₁₁H₁₄MnO₂Se (312,13)

Wegen der geringen Ausbeute wurde der Komplex nur IR-spektroskopisch nachgewiesen und direkt weiter umgesetzt. IR (CH₂Cl₂, CaF₂, ν_{CO} [cm⁻¹]): 1982 vs, 1915 vs.

Darstellung der Kation-Komplexe 1–5

Die in Tab. VI aufgeführte Menge des entsprechenden Radikal-Komplexes (**1a–5a**) wird bei 25 °C in 20 ml Toluol gelöst und unter Rühren mit AgPF₆ im Molverhältnis 1:1 versetzt. Man läßt 20 min bei 25 °C rühren; das Eintreten der Reaktion wird sichtbar durch einen Farbwechsel der Reaktionslösung (Verbindungen **1–3**, **5**: grün; Verbindung **4**: türkis), die Bildung eines Silberspiegels an der Kolbenwand und durch das Abschei-

Tab. VI. Daten zur Darstellung der Kation-Komplexe 1–5.

Verbindung	Radikal-Komplex	Ausbeute ^a	Schmp. ^b
1	950 mg 1a (2,30 mmol)	500 mg (29%)	128 °C
2	600 mg 2a (1,67 mmol)	230 mg (20%)	128 °C
3	1480 mg 3a (4,10 mmol)	670 mg (24%)	126 °C
4	1020 mg 4a (2,63 mmol)	540 mg (28%)	>210 °C
5	200 mg 5a (0,64 mmol)	70 mg (17%)	>200 °C

^a Ausbeuten bezogen auf eingesetzten Radikal-Komplex; ^b Zersetzung.

den eines Niederschlags. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum auf 5 ml eingengt. Zu der Suspension gibt man 20 ml *n*-Pentan und filtriert über 5 cm Kieselgur. Dabei wird entstandenes gelbes Cp'Mn(CO)₃ ausgewaschen. Danach eluiert man mit CH₂Cl₂ die in Pentan unlöslichen Kation-Komplexe, die bei –30 °C aus CH₂Cl₂/Et₂O (1/1) oder CH₂Cl₂/*n*-Pentan (2/1) zu kristallisieren sind. Um die Verbindungen analysenrein zu erhalten, muß in der Regel mehrmals aus den o.g. Lösungsmittelgemischen umkristallisiert werden.

Die massenspektroskopischen Daten der Verbindungen sind in Tab. VII wiedergegeben.

1: C₂₃H₁₈F₉Mn₂O₄PSe (749,19)

Ber. C 36,87 H 2,42,

Gef. C 36,93 H 2,26.

IR (CH₂Cl₂, CaF₂, ν_{CO} [cm^{–1}]): 2025 (w), 1994 (vs), 1971 (s); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200,13 MHz,

298 K): 2,14 (S, 6H), 4,99 (M, 4H), 5,21 (M, 4H), 7,49 (M, 2H), 7,80 (M, 2H) ppm; ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 84 MHz, 298 K, Standard: CFCl₃ extern 0 ppm): –67,3 (S, 3F, CF₃); –76,8 (D, 6F, J_{PF} = 711 Hz, PF₆[–]); UV/VIS (CH₂Cl₂, 298 K, λ_{max} [nm] (ε × 10^{–2} [l mol^{–1} cm^{–1}])): 620 (50), 480 (84), 380 (60).

2: C₂₃H₂₁F₆Mn₂O₄PSe (695,22)

Ber. C 39,74 H 3,05,

Gef. C 39,94 H 3,22.

IR (CH₂Cl₂, CaF₂, ν_{CO} [cm^{–1}]): 2017 (w), 1991 (vs), 1967 (s); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200,13 MHz, 298 K): 2,10 (S, 6H), 2,43 (S, 3H), 4,92 (M, 4H), 5,13 (M, 4H), 7,19 (M, 2H), 7,31 (M, 2H) ppm; UV/VIS (CH₂Cl₂, 298 K, λ_{max} [nm] (ε × 10^{–2} [l mol^{–1} cm^{–1}])): 620 (44), 470 (97), 380 sh (57).

3: C₂₃H₂₁F₆Mn₂O₄PSe (695,22)

Ber. C 39,74 H 3,05,

Gef. C 40,00 H 2,95.

IR (CH₂Cl₂, CaF₂, ν_{CO} [cm^{–1}]): 2038 (m), 1993 (vs), 1968 (s); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200,13 MHz, 298 K): 2,00 (S, 6H), 2,46 (S, 3H), 5,10 (S, 8H), 6,80–7,42 (M, 4H) ppm; UV/VIS (CH₂Cl₂, 298 K, λ_{max} [nm] (ε × 10^{–2} [l mol^{–1} cm^{–1}])): 620 (144), 480 (66), 380 sh (47).

4: C₂₅H₂₅F₆Mn₂O₄PSe (723,27)

Ber. C 41,52 H 3,48,

Gef. C 41,37 H 3,45.

IR (CH₂Cl₂, CaF₂, ν_{CO} [cm^{–1}]): 2037 (vs), 1999 (s), 1929 (m); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200,13 MHz, 298 K): 1,88 (S, 6H), 2,06 (S, 6H), 2,36 (S, 3H), 5,04 (M, 4H), 5,17 (M, 4H), 7,07 (S, 2H) ppm; UV/VIS (CH₂Cl₂, 298 K, λ_{max} [nm] (ε × 10^{–2} [l mol^{–1} cm^{–1}])): 600 (253), 470 (62), 330 (89).

Ion	Verbindung [Cp'(CO) ₂ Mn] ₂ SeR ⁺		R =		ⁱ Pr (5)	
	^p CF ₃ –C ₆ H ₄ (1)	^o Tol (3)	Mes (4)			
M ⁺	605 (<1)	551 (<1)	579 (3)		503 (<1)	
M ⁺ –2CO	549 (3)	495 (8)	523 (1)		447 (3)	
L _n MSeR ⁺	415 (38)	361 (53)	389 (19)		313 (28)	
L _n MSeR ⁺ +H ⁺	416 (15)	362 (36)	390 (70)		314 (14)	
L _n MSeR ⁺ –2CO	359 (100)	305 (100)	333 (6)		257 (13)	
L _n MSe ⁺	270 –	270 (4)	270 (5)		270 (4)	
L _n MSeH ⁺ –2CO	215 –	215 (1)	215 (5)		215 (3)	
L _n M ⁺ +CO	218 (73)	218 (34)	218 (7)		218 (85)	
L _n MH ⁺ +CO	219 (49)	219 (39)	219 (20)		219 (100)	
RSeH ⁺ +H ⁺	227 (2)	173 –	201 (6)		125 –	
RSeH ⁺	226 (2)	172 (2)	200 (3)		124 –	
RSe ⁺	225 (5)	171 (2)	199 (3)		123 –	

Tab. VII. Massenspektroskopische Daten der Verbindungen [Cp'(CO)₂Mn]₂SeR⁺PF₆[–] (je-
weils ohne PF₆[–]); *m/z* (rel. Intensität in %), bezogen auf ⁸⁰Se;
DCI-positive Ionen, Reaktandgas: *iso*-Butan; L_nM = Cp'(CO)₂Mn.

5: $C_{19}H_{21}F_6Mn_2O_4PSe$ (647,17)

Ber. C 35,26 H 3,27,

Gef. C 35,73 H 2,69.

IR (CH_2Cl_2 , CaF_2 , ν_{CO} [cm^{-1}]): 2017 (w), 1990 (vs), 1965 (s); 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 200,13 MHz, 298 K): 1,90 (D, 6H, $J_{HH} = 6,4$ Hz), 2,17 (S, 6H), 3,69 (Sept, 1H, $J_{HH} = 6,4$ Hz), 4,92 (M, 4H), 5,22 (M, 4H) ppm; UV/VIS (CH_2Cl_2 , 298 K, λ_{max} [nm] ($\epsilon \times 10^{-2}$ [$l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$])): 470 (100), 370 (60).

Aufnahme und Auswertung der UV/VIS-Spektren

Der eingewogene Komplex wurde in frisch destilliertem Solvens gelöst und die Probenlösung unter Argon-Schutzgas in die Meßküvette (Typ Hellma 110 suprasil, Schichtdicke 0,2 cm) eingebracht. Die Messung erfolgte in einem stickstoffgekühlten Tieftemperaturblock (Oxford Instruments, Typ Dn-1704), der in das Spektrometer (Perkin-Elmer Lambda-9) eingesetzt wurde.

Angeschlossen waren ein Tieftemperaturkontrollier (Oxford Instruments, ITC-4) und die Datenstation PC-7300 (Perkin-Elmer), die zur Spektralauswertung diente.

Zur Auswertung wurden die langwelligen intensiven Banden der jeweils ringgeöffneten Form **A** verwendet, da diese vom übrigen Spektrum wohl abgetrennt sind und mit den Banden des ringgeschlossenen Isomeren **B** nicht überlappen. Da sich in den untersuchten Gleichgewichtsgemischen zwar Gemische einstellen lassen, welche nur die ringgeschlossene Form **B** enthalten ($T < 200$ K), Gemischzusammensetzungen jedoch, in denen ausschließlich das ringgeöffnete Isomere vorläge, nicht erhalten werden können, muß sich die quantitative Auswertung auf Annahmen stützen:

Die der hier beschriebenen Auswertung zugrundeliegende Annahme ist, daß die Molextinktion für den ringgeöffneten Chromophor mit $23\,000\ [l\ mol^{-1}\ cm^{-1}]$ für alle Derivate gleich ist. Dieser Wert ergibt sich aus den Daten von Verbindungen,

die ausschließlich in der ringgeöffneten Form **A** vorliegen (z. B. **4**: $\epsilon = 25\,300\ [l\ mol^{-1}\ cm^{-1}]$); am Beispiel von Verbindungen mit $E = S$ wurde sichergestellt, daß die Molextinktion für den untersuchten Chromophor von der Art der Arylsubstitution weitgehend unabhängig ist ($ER = S^oTol$, $SMes$, SC_6F_5) [22].

Eine Auswertung, bei der versucht wurde, durch Kurvensimulation zu voraussetzungsfreien Resultaten zu kommen, lieferte keine physikalisch akzeptablen Resultate. Diese Art der Auswertung war für das erste Beispiel des hier untersuchten Reaktionsmusters angewendet worden [4]. Die dort angegebenen thermodynamischen Parameter sind daher korrekturbedürftig (siehe vorne).

Die Reproduzierbarkeit der aus den verschiedenen Meßreihen für eine Substanz jeweils ermittelten Gleichgewichtskonstanten K ist dabei gut (vgl. Abb. 2). Die so ermittelten Gleichgewichtskonstanten sind allerdings dadurch verfälscht, daß die Extinktion der zur Auswertung herangezogenen Bande selbst temperaturabhängig ist. Dieses Phänomen wurde am Beispiel von Verbindung **4** [$Cp'(CO)_2Mn)_2SeMes^+$ (Form **A** über den gesamten Temperaturbereich) untersucht. Die Extinktionswerte nehmen mit fallender Temperatur (Bereich 298–193 K) um 24% zu. Auch die ringgeschlossenen Isomeren zeigen bezüglich ihrer prominenten Bande eine ähnliche Temperaturabhängigkeit (z. B. [$Cp'(CO)_2Mn)_2S^oPr^+$ [22]: 26% (Bereich 298–193 K)).

Wir danken Frau S. Fiedler und Herrn St. Pitter für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn H.-J. Grützmaier für die ^{19}F -NMR-Messung; Frau K. Rumpf, Frau E. Weiß, Frau S. Böhm und Herrn E. Müller danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] Übersicht: a) G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **19**, 406 (1986);
b) G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* **58**, 585 (1986).
- [2] 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.
- [3] H. Braunwarth, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **100**, 731 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 698 (1988).
- [4] H. Braunwarth, F. Ettel und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **355**, 281 (1988).
- [5] G. Huttner, S. Schuler, L. Zsolnai, M. Gottlieb, H. Braunwarth und M. Minelli, *J. Organomet. Chem.* **299**, C4 (1986).
- [6] a) U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteger und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **289**, 357 (1985);
b) A. H. Cowley, N. C. Norman und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6844 (1984);
c) A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, D. L. Bricker und D. H. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8211 (1985).
- [7] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **89**, 589 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 572 (1977).
- [8] A. Winter, G. Huttner, M. Gottlieb und I. Jibril, *J. Organomet. Chem.* **286**, 317 (1985).
- [9] D. G. Alway und K. W. Barnett, in M. S. Wrighton (ed.): *Inorganic and Organometallic Photochemistry*, American Chemical Society, Washington, D.C. (1978).
- [10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54940, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] SHELXTL-PLUS, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen (1988).
- [12] P. Lau, G. Huttner und L. Zsolnai, zur Publikation eingereicht.
- [13] Zum sterischen Einfluß eines Mesityl-Restes siehe beispielsweise: K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **327**, 379 (1987).
- [14] Siehe hierzu z. B.: K. Evertz und G. Huttner, *Chem. Ber.* **121**, 143 (1988).
- [15] a) E. O. Fischer und M. Herberhold, *Essays in Coordination Chemistry, Exper. Suppl. IX*, S. 259–305, Birkhäuser Verlag, Basel (1964);
b) W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **76**, 873 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 749 (1964).
- [16] M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1281 (1980).
- [17] H. J. Reich, J. M. Renga und I. L. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5434 (1975).
- [18] M. T. Rogers und T. W. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2039 (1947).
- [19] K. Hiroi und S. Sato, *Synthesis* **1985**, 635.
- [20] J. Kuwajima, M. Shimizu und H. Urabe, *J. Org. Chem.* **47**, 837 (1982).
- [21] L. Syper und S. Mochowski, *Comm.* **5**, 439 (1984).
- [22] P. Lau, G. Huttner und L. Zsolnai, Publikation in Vorbereitung.