

NOTIZEN

[Si(CH₃)₂]₂Fe₂(CO)₇, ein dreifach überbrücktes Molekül mit beweglichen Brückenliganden

[Si(CH₃)₂]₂Fe₂(CO)₇, a stereochemically nonrigid compound with three bridging groups

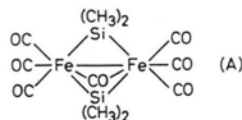
DIETER KUMMER und JÜRGEN FURRER

Institut für Anorganische Chemie der Universität (T. H.)
Karlsruhe

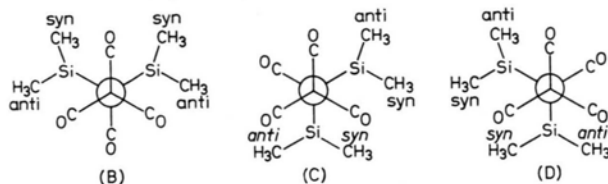
(Z. Naturforsch. 26 b, 162—163 [1971]; eingeg. am 24. November 1970)

Bei unseren Untersuchungen von Verbindungen mit Si—Si-Bindungen konnten wir bei der photochemischen (30 °C) oder thermischen (120 °C) Umsetzung von H(CH₃)₂SiSi(CH₃)₂H mit Fe(CO)₅ in Cyclohexan unter anderem die Verbindung [Si(CH₃)₂]₂Fe₂(CO)₇ in gelbroten, luftempfindlichen Kristallen (Schmp. 154—154,5 °C) isolieren (Analysen: Fe gef. 26,24%, ber. 26,35%; Massenspektrum [²⁸Si(CH₃)₂]₂⁵⁶Fe₂(CO)₇ (A) gef. 423,88202, ber. 423,88230 und intensive Peaks für die Abbaufolge von (A) — x CO (x = 1—7)). Hinweise für die Struktur der Verbindung ergeben sich aus IR- und PMR-Spektren. Das IR-Spektrum (C₆H₁₂-Lösung: ν_{CO} 1843 s, 1983 vs, 2004 vs, 2032 vs, 2043 ms, 2063 m [cm⁻¹]) zeigt das Vorliegen von endständigen und Brücken-CO-Liganden an, während das PMR-Spektrum bei —80 °C zwei Si-Methyl-Signale gleicher Intensität (τ = 8,77; 8,97) enthält und damit auf zwei unterschiedlich gebundene Si-Methylgruppen in gleicher Anzahl hinweist.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse schlagen wir für die Verbindung Struktur (A) vor, die sich vom Fe₂(CO)₉ ableitet (Ersatz von zwei Brücken-CO-Liganden durch zwei Si(CH₃)₂-Gruppen).



Für (A) (C_{2v}) werden in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen sechs IR-aktive CO-Valenzschwingungen und zwei Si—CH₃—PMR-Signale gleicher Intensität erwartet (*syn*- und *anti*-Gruppen, s. Newman Projektion).

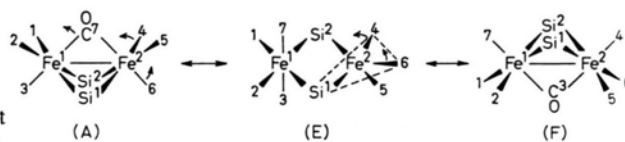


Gestützt wird die Strukturzuordnung durch eine kürzlich beschriebene analoge Fe—Ge-Verbindung [Ge(C₆H₅)₂]₂Fe₂(CO)₇, deren Struktur röntgenographisch bestimmt wurde¹. Sie entspricht (A), in der die beiden Si(CH₃)₂-Gruppen durch Ge(C₆H₅)₂-Gruppen ersetzt sind.

Weitergehende PMR-Untersuchungen des [Si(CH₃)₂]₂Fe₂(CO)₇ haben ergeben, daß die Brückenliganden beweglich sind.

Beim Erwärmen der zunächst bei —80 °C gemessenen Verbindung (gelöst in CF₂Cl₂/CH₂Cl₂ 2 : 1) verbreitern sich die beiden Signale, fallen bei —46,5 °C (Koaleszenzpunkt, 90 MHz) zu einer breiten Resonanz zusammen, die bei weiterer Erwärmung schmaler wird. Bei Raumtemperatur tritt schließlich für die Si-Methylgruppen ein scharfes Signal (τ = 8,89) auf. Abb. 1 zeigt das PMR-Spektrum von (A) bei verschiedenen Temperaturen. Dieses Temperaturverhalten weist auf einen Platzwechsel der *syn*- und *anti*-Methylgruppen hin, der bei Raumtemperatur im Zeitmaßstab der Protonenresonanz so schnell ist, daß nur ein Signal beobachtet wird. Aus der Linienbreiteanalyse ergibt sich für diesen Austauschvorgang eine Aktivierungsenergie von 9 kcal/Mol (Arrhenius-Gleichung).

In den Newman-Projektionen (B), (C) und (D) ist gezeigt, wie schematisch ein Platzwechsel der Brückenliganden von *syn*- in *anti*-Gruppen und umgekehrt möglich ist. Eine Betrachtung von (A) zeigt, daß die drei Brückenliganden in der Verbindung räumlich fixiert sind und daher der erforderliche *syn-anti*-Platzwechsel nach (B) (C) (D) nicht über eine konformative Beweglichkeit des Moleküls zu erreichen ist. Vielmehr ist dieser Wechsel nur möglich über die Öffnung mindestens eines Brückenliganden. Zwei Wege bieten sich als einfachste Möglichkeiten an:



Es tritt zunächst Brückenöffnung an der CO⁷-Gruppe auf. Dabei resultiert ein annähernd oktaedrisch und ein annähernd quadratisch pyramidal koordiniertes Fe-Atom im Molekül. Das Molekül kann anschließend über das fünffach koordinierte Eisen(2) (mit einer 16-Elektronenkonfiguration), ähnlich wie es kürzlich für den *syn-anti*-Methylgruppenwechsel des [Ge(CH₃)₂]₂Co₂(CO)₆ vorgeschlagen wurde², über die Zwischenform (E) mit annähernd trigonal-bipyramidal koordiniertem Fe² (lokale dreizählige Achse Si²Fe²CO⁵) in

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. D. KUMMER, Inst. f. Anorgan. Chemie d. Univ., D-7500 Karlsruhe 1, Postfach 6380.

¹ M. ELDER, Inorg. Chem. 8, 2703 [1969].

² R. D. ADAMS u. F. A. COTTON, J. Amer. chem. Soc. 92, 5003 [1970].

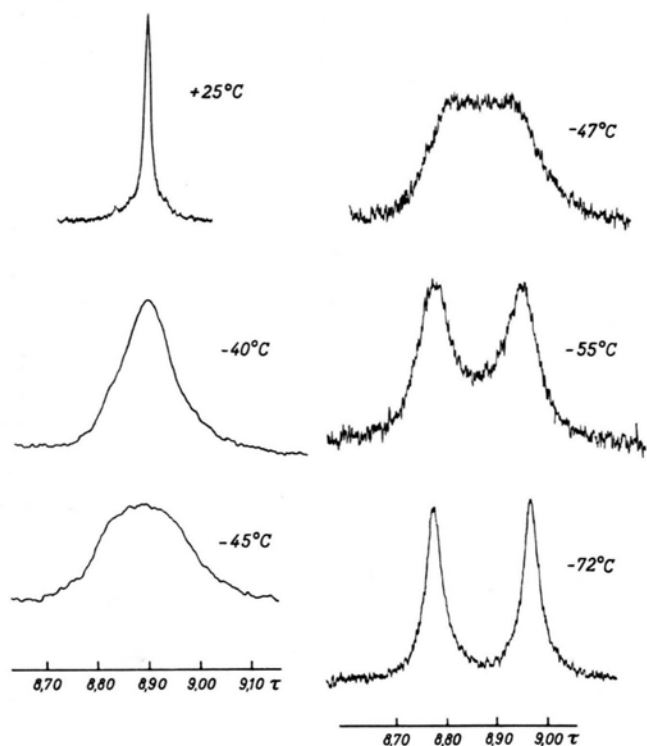


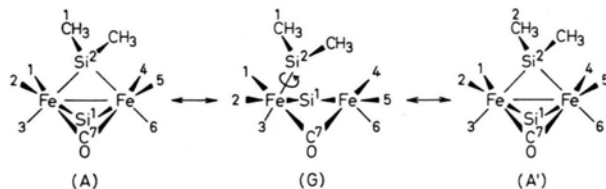
Abb. 1. PMR-Spektren von $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ bei verschiedenen Temperaturen [Brucker HFX 90 Kernresonanzspektrometer 90 MHz, $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2 : 1) Lösung].

die Konfiguration (F) übergehen. In dieser haben die Methylgruppen jeweils *syn-anti*- und *anti-syn*-Wechsel erfahren und die endständige CO^3 -Gruppe von (A) ist Brückenligand, die frühere CO^7 -Brückengruppe dagegen endständig geworden.

2) Kürzlich konnte ein stabiler Komplex erhalten werden, der endständige Silylenliganden enthält ($[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pt}(\text{SiCl}_2)_2$)³. Dadurch findet eine weitere Möglichkeit des Methylgruppenaustausches eine Stütze, die in der Öffnung einer $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Brücke zu (G), Rotation der endständigen $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe und erneutem Brückenschluß zu (A') besteht.

Die vorliegenden Befunde lassen keine eindeutige Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten zu. Allerdings deutet die extreme Sauerstoffempfindlichkeit der CO-Brücke unter Bildung nicht CO-überbrückter Produkte auf eine leichte Öffnung der CO-Brücke hin, die auch dem ersten Vorschlag zugrunde liegt. In jedem Fall ist die Verbindung ein Beispiel für Umlagerungen überbrückter Strukturen, die über Brückenöffnungen verlaufen.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



³ G. SCHMID u. H. J. BALK, Chem. Ber. **103**, 2240 [1970].