

So zeigen die Daten der Tabelle 1, daß mit zunehmender Raumerfüllung der Carbene ($\text{CF}_2 < \text{CCl}_2 < \text{CBr}_2$) die Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{\ddagger}^{\pm}$ für die Reaktion mit dem sterisch stärker abgeschirmten 2-Methyl-2-but en im Vergleich zu $\Delta H_{\ddagger}^{\pm}$ (Umsetzung mit 2-Methylpropen) ungünstiger wird. Der elektrophile Charakter von CCl_2 und CBr_2 , d.h. ihre größere Reaktivität gegenüber dem nucleophileren 2-Methyl-2-but en, beruht auf Entropieeffekten^[9]. Für CBr_2 hat die raschere Reaktion sogar die höhere Aktivierungsenthalpie (vgl. Tabelle 1).

Eingegangen am 22. Mai 1978 [Z 993c]

- [1] G. L. Closs, B. E. Rabinow, J. Am. Chem. Soc. 98, 8190 (1976).
- [2] P. S. Skell, M. S. Cholod, J. Am. Chem. Soc. 91, 7131 (1969); R. A. Moss, C. B. Mallon, C. T. Ho, ibid. 99, 4105 (1977); R. A. Moss in M. Jones, R. A. Moss: Carbenes, Vol. 1. Wiley, New York 1973, S. 153.
- [3] B. Giese, Angew. Chem. 89, 162 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 125 (1977).
- [4] R. W. Hoffmann, B. Hagenbruch, D. M. Smith, Chem. Ber. 110, 23 (1977).
- [5] a) D. Seyerth, J. Organomet. Chem. 104, 9 (1976); D. Seyerth, S. P. Hopper, J. Org. Chem. 37, 4070 (1972); b) R. A. Moss, M. A. Jones, J. K. Huselton, Tetrahedron Lett. 1975, 4621; vgl. auch P. S. Skell, A. Y. Garner, J. Am. Chem. Soc. 78, 5430 (1956); W. v. E. Doering, W. A. Henderson, ibid. 80, 5276 (1958).
- [6] R. A. Mitch, Int. J. Chem. Kinet. 1, 439 (1969).
- [7] Die Selektivitäten von CF_2 bei 309 und 364 K wurden der Literatur [6] entnommen. Frühere Angaben für die Selektivitäten von CCl_2 (bei 263 [8], 273 und 298 K [2]) konnten bestätigt werden.
- [8] R. A. Moss, R. Gustl, J. Org. Chem. 32, 2268 (1967).
- [9] Umsetzungen mit substituierten Styrolen deuten an, daß die polaren Effekte der Carbene die Aktivierungsentropien wesentlich beeinflussen.

Synthese und Kristallstruktur eines planaren, aus Dreiecken zusammengesetzten Palladium-Molybdän-Carbonylclusters: $\text{Pd}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu_3\text{-CO})_2(\mu_2\text{-CO})_4(\text{PEt}_3)_2^{[1]}$

Von Robert Bender, Pierre Braunstein, Yves Dusausoy und Jean Protas^[+]

trans-Pd(py)₂Cl₂ reagiert mit $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3^-$, Co(CO)₄⁻ und Mn(CO)₅⁻ unter Bildung von Komplexen mit linearer Metall-Metall-Verknüpfung Mo—Pd(py)₂—Mo^[2], Co—Pd(py)₂—Co bzw. Mn—Pd(py)₂—Mn^[3].

Wie wir jetzt fanden, nimmt die Reaktion von *trans*-Pd(PEt₃)₂Cl₂ mit $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3^-$ wegen der Labilität des Phosphanliganden einen anderen Verlauf: Anstelle eines linearen dreikernigen Komplexes entsteht in diesem Fall der heterotetrametallische Cluster Pd₂Mo₂($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂($\mu_3\text{-CO}$)₂($\mu_2\text{-CO}$)₄(PEt₃)₂ (1). Als einziges Produkt neben (1) konnte der zweikernige Komplex $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}=\text{Mo}(\text{CO})_2$ -(PEt₃) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (2) isoliert werden^[4]. Die Struktur von (1) wurde röntgenographisch aufgeklärt (Abb. 1)^[5].

Die vier Metallatome in (1) bilden ein planares, dreieckig unterteiltes Gerüst mit einem Symmetriezentrum in der Mitte der Pd—Pd-Bindung. Über jedem Pd₂Mo-Dreieck befindet sich eine dreifach koordinierte CO-Brücke [$\nu(\text{CO})$ in KBr: 1772 cm⁻¹ (vs)] und über jeder Pd—Mo-Bindung eine zweifach koordinierte CO-Brücke [$\nu(\text{CO})$ in KBr: 1842 (vs) und

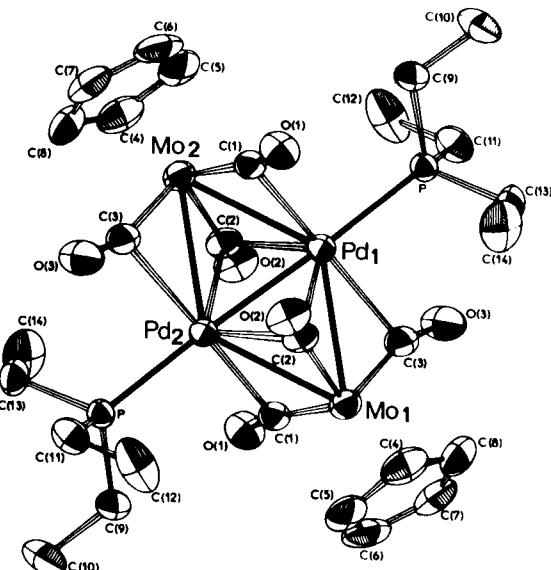


Abb. 1. Struktur des Moleküls (1); Metall-Metall-Bindungslängen [pm]: Pd(1)—Mo(1): 282.7(1), Pd(1)—Mo(2): 286.5(1), Pd(1)—Pd(2): 258.2(1).

1801 cm⁻¹ (m)]. Die beiden Cyclopentadienylringe sind jeweils an ein Mo-Atom gebunden und bilden mit der Ebene der Metallatome einen Winkel von 74.7°. Die Triethylphosphanliganden an den Pd-Atomen sind colinear zur Pd—Pd-Bindung angeordnet.

Aus der Elektronenbilanz des Clusters (1) mit 68 Elektronen [$2 \times 18 (\text{Pd}) + 2 \times 16 (\text{Mo})$] ergeben sich fünf Metall-Metall-Bindungen. Dieser Cluster und seine Struktur zeichnen sich durch folgende Besonderheiten aus:

1. Jedes Pd-Atom hat die ungewöhnliche Koordinationszahl 8;
2. die Verbindung ist das erste Beispiel eines heteropolymetallischen Palladiumclusters;
3. hier wurde die dritte Metall-Metall-Bindungslänge zwischen Pd und einem anderen Übergangselement bestimmt (Pd—Fe^[6a], Pd—Co^[6b]);
4. bisher war als einziges Beispiel eines planaren, aus Dreiecken zusammengesetzten Clusters nur der homotetrametallische Komplex [Re₄(CO)₁₆]²⁻ bekannt^[7].

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten werden unter N₂-Schutz ausgeführt. 60 ml einer Lösung von Na[Mo($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO)₃] (dargestellt aus [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$]₂^[8], 2.15 g = 5 mmol) in Tetrahydrofuran werden filtriert und bei Raumtemperatur zu einer Suspension von *trans*-Pd(PEt₃)₂Cl₂ (2.06 g = 5 mmol) in 50 ml THF gegeben. Das Gemisch wird 7.5 h gerührt, filtriert, eingengt und an einer Kieselgel-Säule (60 Merck) chromatographiert. Elution mit Toluol/Pentan (1 : 10) liefert eine hellgelbe Fraktion, die nicht näher untersucht wurde. Mit Toluol/Pentan (1 : 2) erhält man danach eine rote Lösung von (2), das aus Toluol/Pentan umkristallisierbar ist, Ausbeute 0.03 g (0.5%). Mit Toluol folgt schließlich eine dunkelviolette Lösung von (1); dunkelviolette Kristalle aus Toluol/Pentan oder CH₂Cl₂/Pentan, Fp=193–194°C (Zers.), Ausbeute 1.75 g (75 % bez. auf Pd, 40 % bzw. auf Mo).

Eingegangen am 21. April 1978 [Z 995]

[*] Dr. R. Bender, Dr. P. Braunstein [+]
Laboratoire de Chimie de Coordination, Associé au C.N.R.S., Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)

Dr. Y. Dusausoy, Dr. J. Protas
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Associé au C.N.R.S., Université de Nancy I
C.O. 140, F-54037 Nancy (Frankreich)

[+] Korrespondenzautor.

[1] Organometallkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt (ATP 2645). – 9. Mitteilung: J. P. Barbier, P. Braunstein, J. Fischer, L. Ricard, im Druck.

[2] P. Braunstein, J. Dehand, J. Organomet. Chem. 24, 497 (1970).

- [3] P. Braunstein, J. Dehand, C. R. Acad. Sci. 274, 175 (1972); Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 1997.
[4] Die neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse (C, H, P) und durch IR- sowie ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert.
[5] Monokline Kristalle, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=2$, $a=10.924(2)$, $b=9.474(2)$, $c=17.596(5)$ Å, $\beta=114.89(2)$ °, $V=1775.7$ Å 3 ; 4134 Reflexe ($1^\circ < \theta < 27^\circ$, Graphitmonochromator, MoK_α -Strahlung), davon 3179 ($I > \sigma I$) zur Strukturbestimmung und Verfeinerung; $R=0.032$.
[6] a) B. T. Kilbourn, R. H. B. Mais, Chem. Commun. 1968, 1507; b) G. le Borgne, S. E. Bouaoud, D. Grandjean, P. Braunstein, J. Dehand, M. Pfeffer, J. Organomet. Chem. 136, 375 (1977).
[7] R. Bau, B. Fontal, H. D. Kaez, M. R. Churchill, J. Am. Chem. Soc. 89, 6374 (1967).
[8] R. G. Hayter, Inorg. Chem. 2, 1031 (1963).

IR-spektroskopischer Nachweis von molekularem SiO_2 ^{**}

Von Hansgeorg Schnöckel^{*}

Mit der Matrixisolationstechnik konnten in den letzten Jahren viele Verbindungen in monomerer Form spektroskopisch untersucht werden, die unter Normalbedingungen hochvernetzte Strukturen besitzen^[1]. Dabei werden die aus einer Knudsen-Zelle verdampfenden Teilchen mit einem Inertgas in hohem Überschuß auf einer kalten Fläche abgeschieden. Ist die Verdampfung der Monomere aus einer festen Verbindung wegen Zerfallsreaktionen nicht möglich, versucht man ihre Synthese auf der Kaltfläche durch Cokondensation reaktiver Komponenten. So haben Bos und Ogden^[2] monomeres GeO_2 und SnO_2 durch Cokondensation von Metalldampf und O_2 in einer Matrix erhalten und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die Matrixisolation von monomerem SiO_2 ist hingegen unseres Wissens bisher nicht gelungen.

Da einem Vergleich der Moleküle von SiO_2 und CO_2 besonderes Interesse zukommt, versuchten wir, die Matrixisolation von monomerem SiO_2 auf einem neuartigen Weg zu erreichen. Dabei wurde aus einer Knudsen-Zelle verdampftes SiO zusammen mit durch Mikrowellenanregung erzeugtem atomarem Sauerstoff in Argon als Matrixsubstanz kondensiert^[3]. Parallelversuche wurden mit ^{18}O -angereichertem SiO und O_2 ausgeführt.

In den IR-Matrixspektren traten neben starken Banden von O_3 und nicht umgesetztem SiO mittelstarke Banden im Bereich um 1400 cm $^{-1}$ auf, die entsprechend den Angaben in Abbildung 1 der ν_3 -Schwingung isotoper SiO_2 -Moleküle zuzuordnen sind. Zusätzlich beobachtet man um jeweils 26 und 53 cm $^{-1}$ erniedrigte schwächere Satellitenbanden, die auf Assoziatbildung von SiO_2 -Teilchen mit O_2 -Molekülen zurückgeführt werden. Derartige Effekte sind bei Matrixspektren reaktiver Teilchen in Gegenwart von O_2 oder N_2 mehrfach festgestellt worden^[4]. Die gemessene $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verschiebung von ν_3 beträgt nach einer Anharmonizitätskorrektur 37.1 cm $^{-1}$ ^[5]; sie stimmt innerhalb der Genauigkeitsgrenzen mit der für ein lineares SiO_2 -Molekül berechneten Verschiebung von 37.2 cm $^{-1}$ überein^[6].

Aus dem beobachteten Wert von ν_3 kann für monomeres SiO_2 unmittelbar die Symmetriekraftkonstante $f_r - f_{rr} = 8.82 \cdot 10^2$ Nm $^{-1}$ berechnet werden. Eine Auflösung nach der Valenzkraftkonstante f_r gelingt nicht, da hierzu auch ν_1 bekannt sein müßte. Die prinzipiell mögliche Ermittlung von f_{rr} durch zusätzliche Auswertung der Isotopenverschiebung $\Delta\nu_3$ bei $\text{Si}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ führt wegen einer als Folge von Anharmonizitäts- und Matrixeffekten auf ± 0.15 cm $^{-1}$ begrenzten Ge-

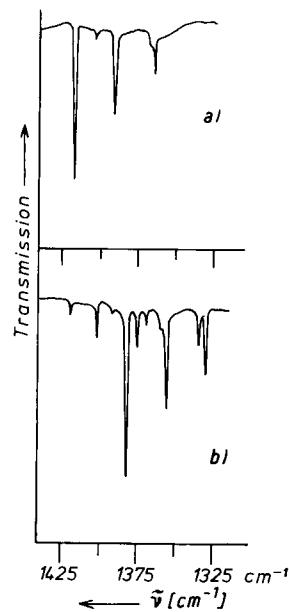


Abb. 1. Ausschnitt aus einem IR-Argon-Matrixspektrum nach Cokondensation von a) $\text{Si}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$; b) $\text{Si}^{18}\text{O} + ^{18}\text{O}$.

nauigkeit zu keinem sinnvollen Ergebnis. Deshalb wurde anhand der Daten von Vergleichsverbindungen (einigen Siloxanen^[7] sowie des von uns untersuchten isoelektronischen AlFO ^[8]) für das Verhältnis von f_{rr} zu f_r in SiO_2 ein Erwartungswert von 0.04 geschätzt. Die damit ermittelte Valenzkraftkonstante f_r von SiO_2 ist in Tabelle 1 mit anderen Valenzkraftkonstanten von CO- und SiO-Bindungen zusammengestellt.

Tabelle 1. Aus beobachteten Schwingungsfrequenzen berechnete Valenzkraftkonstanten f_r [10² Nm $^{-1}$].

| | Siebert-Regel [a] | CO_2 [a] | SiO_2 | CO [b] | SiO [b] |
|-------|-------------------|-------------------|----------------|--------|---------|
| f_r | 5.4 | 3.8 | 15.6 | 9.2 | 18.6 |

[a] H. Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin 1966.

[b] Vgl. Lit. [5b].

Die Abnahme $f(\text{CO}) \rightarrow f(\text{SiO})$ bei vergleichbaren Verbindungen ist nicht verwunderlich, denn in der Regel sind Valenzkraftkonstanten für Bindungen zwischen Elementen der 1. Periode erheblich größer als für solche von Elementkombinationen der 2. oder der 1. und 2. Periode [$f(\text{N}_2)=22.4$, $f(\text{P}_2)=5.5 \cdot 10^2$ Nm $^{-1}$]^[5b].

Nach der Siebert-Regel beträgt der Bindungsgrad für das CO_2 -Molekül 2.9 und für das SiO_2 -Molekül 2.5. Gegenüber einer Doppelbindung deutet dies auf eine erhebliche Bindungsverstärkung hin, die bisher auch für CO_2 noch nicht befriedigend erklärt werden konnte. Für die höheren Homologen GeO_2 und SnO_2 ^[2] werden auf analoge Weise Bindungsgrade von 2.0 und 1.9 berechnet. Ein Vergleich der Kraftkonstanten von SiO und SiO_2 zeigt, daß Silicium selbst im SiO -Molekül nur eine Doppelbindung zum Sauerstoff eingehen kann, während der Kohlenstoff im CO-Molekül durch eine Dreifachbindung mit dem Sauerstoff verknüpft ist.

Eingegangen am 12. Juni 1978 [Z 22]

[*] Dr. H. Schnöckel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herrn H. J. Göcke danke ich für experimentelle Hilfe.

[1] A. Snelson in H. E. Hallam: Vibrational Spectroscopy of Trapped Species. Wiley, New York 1973, S. 203–244.

[2] A. Bos, J. S. Ogden, J. Phys. Chem. 77, 1513 (1973); A. Bos, J. S. Ogden, L. Orgee, ibid. 78, 1763 (1974).