

Zweifach Dialkylchalkogenid-verbrückte Carbonylzweikernkomplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram

Gerhard Bremer, Peter Klüfers und Thomas Kruck*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,
Greinstraße 6, D-5000 Köln

Eingegangen am 27. Dezember 1984

Die Zweikernkomplexe $[\text{M}(\text{CO})_4(\mu\text{-SEt}_2)]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$; **1a, b**), $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeEt}_2)]_2$ (**2**) und $[\text{M}(\text{CO})_4(\mu\text{-SMe}_2)]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; **3a, b**) entstehen neben CO beim Bestrahlen von Lösungen der entsprechenden einkernigen Pentacarbonylkomplexe $\text{M}(\text{CO})_5(\text{ER}_2)$. Der aus spektroskopischen Daten ermittelte Molekülaufbau wird für **1a** durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse gesichert.

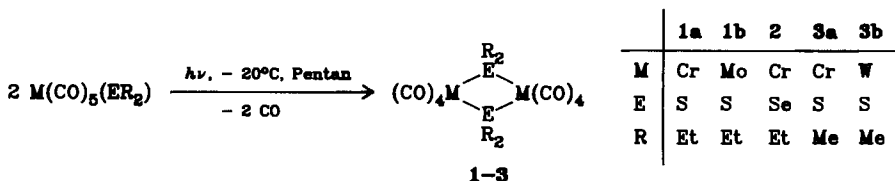
Bifold Dialkyl Chalcogenide-bridged Dinuclear Carbonyl Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten

The dinuclear complexes $[\text{M}(\text{CO})_4(\mu\text{-SEt}_2)]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$; **1a, b**), $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeEt}_2)]_2$ (**2**), and $[\text{M}(\text{CO})_4(\mu\text{-SMe}_2)]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; **3a, b**) are formed besides CO on irradiation of solutions of the corresponding mononuclear pentacarbonyl complexes $\text{M}(\text{CO})_5(\text{ER}_2)$. The new compounds were characterized spectroscopically, the molecular geometry of **1a** was established by an X-ray analysis.

Komplexverbindungen mit Chalkogenid-Ionen ER^- ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{R} = \text{Alkyl}$ -, bzw. Aryl-Rest) als endständige wie auch als Brückenliganden sind in großer Zahl bekannt^{1–3}. Mit Dialkylchalkogeniden ER_2 als Liganden geringeren Donorvermögens fehlten bislang ER_2 -verbrückte mehrkernige Komplexe mit Zentralmetallen in niedriger Oxidationsstufe. Untersucht ist lediglich eine Platin(II)-Verbindung: $[\text{Br}_2\text{Pt}(\mu\text{-SEt}_2)]_2$ ⁴. Es gelang nun auf photochemischem Wege, Metall(0)-Komplexe mit ER_2 -Brückenliganden zu synthetisieren.

Synthese

Zur Darstellung der neuartigen Zweikernkomplexe **1–3** werden Lösungen der entsprechenden Pentacarbonyl(dialkylchalkogenid)metall(0)-Komplexe in Pentan bestrahlt.



Die Verbindungen **1a**, **b**, **2** und **3a** werden in Form orangefarbener Kristalle erhalten, **3b** fällt gelb und feinkristallin an. Die Löslichkeit in unpolaren Solventien ist gering, die Zersetzung durch Oxidation an der Luft geht langsam vonstatten.

Strukturuntersuchungen und Diskussion

IR-Spektren der neu dargestellten Verbindungen (Tab. 1) deuten auf eine *cis*-Disubstitution am Metall hin, wobei die Banden B₁ und A₁' einander überlappen. Von den NMR-Spektren (Tab. 2 und 3) belegt vor allem das ¹³C-NMR-Spektrum das Vorliegen eines ER₂-verbrückten Mehrkernkomplexes, indem ein Intensitätsverhältnis CO_e:CO_a:CH₂ bzw. CH₃ von 1:1:1 beobachtet wird (e = äquatorial, a = axial).

Tab. 1. CO-Valenzschwingungsfrequenzen, CH₂Cl₂-Lösungen, in cm⁻¹.
m = mittel, st = stark, sst = sehr stark

Verbindung	A ₁ '	A ₁ ' und B ₁	B ₂
1a	2014 (m)	1925 (sst)	1884 (st)
1b	2025 (m)	1941 (sst) ^{a)}	1883 (st)
2	2005 (m)	1918 (sst)	1879 (st)
3a	2019 (m)	1924 (sst)	1880 (st)
3b	2016 (m)	1929 (sst)	1879 (st)

a) Mit Schulter bei 1928 cm⁻¹.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen δ in den ¹H-NMR-Spektren (in CD₂Cl₂ bei -20 °C, gegen TMS)

	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃		CH ₃
1a	3.49 (q)	1.80 (t)	3a	3.26 (s)
1b	3.48 (q)	1.83 (t)	3b	3.70 (s)
2	2.96 (q)	1.40 (t)	SMe ₂	2.55 (s)
SEt ₂	2.93 (q)	1.62 (t)		
SeEt ₂	2.51 (q)	1.32 (t)		

Tab. 3. Chemische Verschiebungen δ in den ¹³C-NMR-Spektren (in CH₂Cl₂ bei -20 °C, gegen TMS)

Verbindung	CO _e ^{a)}	CO _a ^{b)}	-CH ₂ -	CH ₃
1a	221.45	215.12	37.70	9.69
1b	217.95	207.12	40.36	13.16
2	226.02	220.14	31.14	12.83
3a	224.0	217.50		35.20
3b	209.0	202.0		40.0
SMe ₂				18.56
SEt ₂			25.11	14.81
SeEt ₂			23.74	17.10

a) e = äquatorial. - b) a = axial.

Eine Röntgenstrukturanalyse*) an einem aus CH_2Cl_2 /Pentan gewonnenen Kristall von **1a** bestätigt die spektroskopisch ermittelten Strukturdetails. Im Kristall liegen dimerе Baueinheiten vor, die näherungsweise C_{2h} -Symmetrie besitzen (Abb. 1). Cr- und S-Atome bilden einen planaren Cr_2S_2 -Vierring mit verzerrt tetraedrischer Koordination der Schwefelatome. Die Chromatome sind annähernd oktaedrisch koordiniert, die größte Abweichung von dieser Geometrie ergibt sich aus der Lage der S-Atome, deren tetraedrische Umgebung einen verkleinerten S–Cr–S-Winkel (77°) bedingt. Die axialen Carbonylgruppen sind um 2.5° vom Brückenliganden weggeneigt.

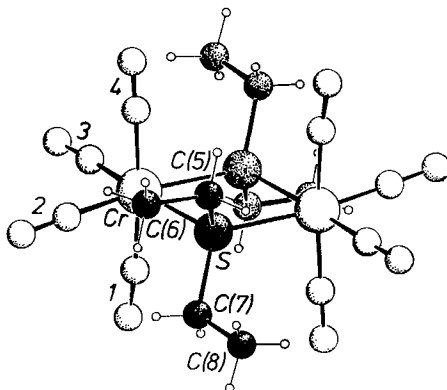


Abb. 1. Molekülstruktur von **1a**. Zur Bezeichnung der Atome siehe Tab. 4 und 5. Bei den Carbonylgruppen C(n)O(n) ist nur n angegeben

Tab. 4. Lageparameter ($\cdot 10^4$) von **1a** mit Temperaturfaktoren, definiert durch $\exp \{-2\pi^2 (\sum_{ij} U_{ij} h_i a_i^* h_j a_j^*)\}$ in 10 pm^2 . Raumgruppe $P1$, $Z = 1$, $M = 508.453$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cr}_2\text{O}_8\text{S}_2$). $a = 844.2(2)$, $b = 848.0(2)$, $c = 918.7(2) \text{ pm}$, $\alpha = 108.91(2)$, $\beta = 109.43(2)$, $\gamma = 100.19(2)^\circ$, $V = 556.08 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_x = 1.518 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 260$

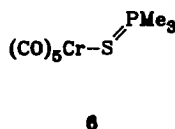
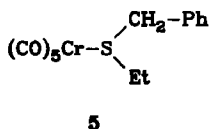
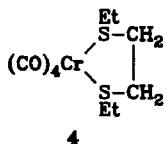
	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cr	4534.0(5)	5413.7(4)	3015.7(4)	32.6(2)	31.9(2)	29.9(2)	13.5(2)	14.3(2)	12.1(2)
S	6465.8(7)	6745.0(7)	6014.2(6)	28.0(3)	25.6(3)	31.8(3)	9.5(2)	11.9(2)	7.8(2)
C(1)	2906(3)	6567(3)	3424(3)	39(1)	40(1)	43(1)	21(1)	15(1)	12(1)
C(2)	2839(3)	4207(3)	804(3)	47(2)	50(2)	38(1)	19(1)	16(1)	16(1)
C(3)	5436(3)	7225(3)	2525(3)	45(1)	47(2)	44(1)	22(1)	22(1)	20(1)
C(4)	6149(3)	4308(3)	2449(3)	47(2)	43(1)	42(1)	16(1)	23(1)	17(1)
C(5)	6307(3)	8919(3)	7025(3)	47(2)	28(1)	48(2)	10(1)	17(1)	17(1)
C(6)	7431(5)	9870(5)	8903(4)	75(3)	49(2)	51(2)	-7(2)	4(2)	27(2)
C(7)	8841(3)	7243(4)	6560(3)	29(1)	44(2)	47(2)	13(1)	13(1)	8(1)
C(8)	9598(4)	8567(5)	6004(5)	44(2)	66(2)	89(3)	36(2)	32(2)	3(2)
O(1)	1908(2)	7293(2)	3581(2)	59(1)	69(1)	89(2)	33(1)	35(1)	41(1)
O(2)	1747(3)	3499(3)	-567(2)	69(1)	89(2)	40(1)	16(1)	4(1)	16(1)
O(3)	5942(2)	8361(2)	2181(2)	76(1)	60(1)	87(1)	50(1)	48(1)	27(1)
O(4)	7116(3)	3654(3)	2083(3)	76(1)	86(2)	85(2)	32(1)	53(1)	48(2)

*) Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können nach Angabe der Registriernummer CSD 51150, der Autoren und des Zeitschriftenartikels angefordert werden.

Tab. 5. Atomabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) von **1a**. Hochgestelltes \bar{I} : Durch Symmetriezentrum erzeugtes Atom

Cr - S	242.2 (1)	S - Cr - S \bar{I}	77.13 (3)
Cr - S \bar{I}	242.3 (1)	C (1) - Cr - C (2)	86.4 (1)
Cr - C (1)	188.9 (3)	C (1) - Cr - C (3)	87.0 (1)
Cr - C (2)	185.0 (2)	C (1) - Cr - C (4)	175.2 (1)
Cr - C (3)	184.5 (3)	C (2) - Cr - C (3)	91.0 (1)
Cr - C (4)	190.2 (3)	C (2) - Cr - C (4)	90.7 (1)
Cr - Cr \bar{I}	378.8 (1)	C (3) - Cr - C (4)	89.2 (1)
		C (2) - Cr - S	95.15 (9)
		C (3) - Cr - S	173.69 (7)
S - C (5)	182.8 (3)	C (5) - S - C (7)	102.0 (1)
S - C (7)	182.9 (3)	Cr - S - Cr \bar{I}	102.87 (3)
S - S \bar{I}	302.0 (1)		
C (1) - O (1)	114.7 (3)	Cr - C (1) - O (1)	175.4 (3)
C (2) - O (2)	115.7 (3)	Cr - C (2) - O (2)	177.4 (3)
C (3) - O (3)	116.3 (4)	Cr - C (3) - O (3)	177.5 (2)
C (4) - O (4)	114.4 (4)	Cr - C (4) - O (4)	178.6 (3)
C (5) - C (6)	150.5 (4)	S - C (5) - C (6)	115.4 (2)
C (7) - C (8)	150.5 (6)	S - C (7) - C (8)	115.3 (2)

Der Cr-S-Atomabstand (242.2 pm) ist in der SET₂-verbrückten Verbindung **1a** etwa gleich groß wie in den verwandten Chromkomplexen **4** (241.9 pm)⁵⁾ und **5** (245.8 pm)⁶⁾ mit endständigem SR₂-Liganden. In Cr(CO)₅(SPMe₃) (**6**)⁷⁾ ist der Cr-S-Atomabstand größer (251.0 pm). Für die Verbindungen **4** und **5** wird dabei ein Cr-S- π -Rückbindungsanteil diskutiert⁵⁾. Im Einklang mit einem höheren Cr-S-Bindungsgrad sind in **4** und **5** die Cr-C_{trans}-Abstände größer als in **6** (eine ausführliche Erörterung der Korrelation von d_{Cr-S} und $d_{Cr-C_{trans}}$ siehe in Lit.⁵⁾). Thioether sind aufgrund dieser Befunde in ihrem σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis der Metall-Schwefel-Bindung mit Liganden wie PH₃, PPh₃ oder P(OPh)₃ zu vergleichen. Baker und Larsen diskutieren dabei eine schwächere σ -Donor- wie auch eine schwächere π -Akzeptor-Bindung bei den Schwefelverbindungen⁵⁾.



Für **1a** mit einem Thioether als Brückenliganden zeigen die gefundenen Strukturparameter nur geringe Unterschiede zu den Komplexen mit endständigem Thioether. Die gegenüber **4** geringfügig größeren Cr-C_{trans}-Abstände entsprechen einem etwas kleinerem σ -Donor- π -Akzeptor-Verhältnis in **1a**, wie es für einen Brückenliganden mit verminderter Elektronendichte am Schwefelatom zu erwarten ist.

Dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – danken wir für die finanzielle Unterstützung. Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir den Herren Dr. D. Theis, Dipl.-Chem. M. Stubenrauch sowie M. Strathmann, für die Anfertigung der Elementaranalysen Herrn Dipl.-Chem. S. Bohang und Frau C. Breitkopf.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. SMe_2 und SEt_2 konnten kommerziell erhalten werden, $SeEt_2$ ⁸⁾ sowie die $M(CO)_5(ER_2)$ -Komplexe⁹⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. – NMR: Bruker WM 300 und WP 60. – IR: Perkin-Elmer 397 und 1320. – Röntgenstrukturanalyse von **1a**: Kristallgröße $0.18 \cdot 0.18 \cdot 0.35$ mm³; Enraf-Nonius CAD 4, 295 K, ω - $\frac{4}{3}$ θ -scan, $Mo-K_{\alpha}$, $\pm h \pm k \pm l$, $2^\circ \leq \theta \leq 27^\circ$, 4839 Reflexe, 2424 symmetrisch unabhängig [$R = 0.020$]; Direkte Methoden, SHELX, 168 Parameter, $R = 0.043$, $R_w = 0.026$.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe 1–3: Die Lösung der Ausgangskomplexe $M(CO)_5(ER_2)$ in 350 ml Pentan wird bei $-20^\circ C$ in einer Umlaufapparatur 2.5–3 h mit einem Hg-Hochdruckbrenner Q 150 der Fa. Hanau innenbestrahlt. Bei der Aufarbeitung hält man die Temperatur unter $0^\circ C$. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in 100 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, durch $MgSO_4$ filtriert, bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und mit dem 5-fachen Volumen Pentan bei $-40^\circ C$ ausgefällt. Der Niederschlag wird dreimal durch Lösen in möglichst wenig CH_2Cl_2 und Ausfällen mit Pentan bei $-40^\circ C$ und durch Trocknen i. Hochvak. gereinigt.

Bis(μ -diethylsulfid)-bis[tetracarbonylchrom(0)] (1a): Ansatz: 2.84 g (10.06 mmol) $Cr(CO)_5(SeEt_2)$, Ausb. 1.47 g (57.5%, bez. auf Chromkomplex), Schmp. $120-122^\circ C$ (Zers.), orangefarbene Kristalle, an der Luft mehrere Tage unzersetzt haltbar.

$C_{16}H_{20}Cr_2O_8S_2$ (508.5) Ber. C 37.80 H 3.96 Gef. C 37.81 H 3.96

Bis(μ -diethylsulfid)-bis[tetracarbonylmolybdän(0)] (1b): Ansatz: 3.48 g (10.67 mmol) $Mo(CO)_5(SeEt_2)$, Ausb. 1.51 g (47%, bez. auf Mo-Komplex), Schmp. $145-148^\circ C$ (Zers.), orangefarbene Kristalle, an der Luft mehrere Stunden stabil.

$C_{16}H_{20}Mo_2O_8S_2$ (596.3) Ber. C 32.23 H 3.38 Gef. C 32.07 H 3.26

Bis(μ -diethylselenid)-bis[tetracarbonylchrom(0)] (2): Ansatz: 4.30 g (13.06 mmol) $Cr(CO)_5(SeEt_2)$, Ausb. 1.81 g (46%, bez. auf Cr-Komplex), Schmp. $75-76^\circ C$ (Zers.), orangefarbene Kristalle, an der Luft Zersetzung nach 2–3 h.

$C_{16}H_{20}Cr_2O_8Se_2$ (602.3) Ber. C 31.91 H 3.35 Gef. C 32.06 H 3.50

Bis(μ -dimethylsulfid)-bis[tetracarbonylchrom(0)] (3a): Ansatz: 3.80 g (14.95 mmol) $Cr(CO)_5(SMe_2)$, Ausb. 1.20 g (35%, bez. auf Cr-Komplex), Schmp. $65-67^\circ C$ (Zers.). Substanz ist thermochrom, bei Raumtemp. rotorange, bei $-192^\circ C$ schwach gelb, Kristalle an der Luft 2–3 h stabil.

$C_{12}H_{12}Cr_2O_8S_2$ (452.3) Ber. C 31.87 H 2.67 Gef. C 32.04 H 2.41

Bis(μ -dimethylsulfid)-bis[tetracarbonylwolfram(0)] (3b): Ansatz: 4.16 g (10.78 mmol) $W(CO)_5(SMe_2)$, Ausb. 1.49 g (39%, bez. auf W-Komplex), Schmp. $97-98^\circ C$ (Zers.), gelbe, feinkristalline Substanz, an der Luft Zersetzung nach 2–3 h.

$C_{12}H_{12}O_8S_2W_2$ (716.1) Ber. C 20.13 H 1.69 Gef. C 20.45 H 1.73

1) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 1471 (1972).

2) E. W. Abel, A. M. Atkins, B. C. Crosse und G. V. Hutson, J. Chem. Soc. A **1968**, 687.

3) W. Hieber und Th. Kruck, Chem. Ber. **95**, 2027 (1962).

4) D. L. Sales, J. Stokes und P. Woodward, J. Chem. Soc. A **1968**, 1852.

5) E. N. Baker und N. G. Larsen, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1769.

6) H. G. Raubenheimer, J. C. A. Boeyens und S. Lotz, J. Organomet. Chem. **112**, 145 (1976).

7) E. N. Baker und B. R. Reay, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 2205.

8) L. Brandsma und H. E. Wijers, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 68 (1973).

9) M. Keddo, Dissertation, Universität zu Köln 1982.