

## Metallorganische Chemie des Technetiums

### VII. Röntgenstrukturanalyse von Tris(cyclopentadienyl)technetium(III), ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Tc( $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); Dipolmomente und Ladungsverteilung der Spezies (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>M (M = V, Tc, Re)

Christos Apostolidis <sup>a</sup>, Basil Kanellakopoulos <sup>b,\*</sup>, Ralph Maier <sup>b</sup>, Jean Rebizant <sup>a</sup>  
und Manfred L. Ziegler <sup>c</sup>

<sup>a</sup> *Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Institut für Transurane, Postfach 2340,  
W-7500 Karlsruhe (Deutschland)*

<sup>b</sup> *Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie, Postfach 3640,  
W-7500 Karlsruhe (Deutschland)*

<sup>c</sup> *Anorganisch Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270,  
W-6900 Heidelberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 14. Januar 1991)

#### Abstract

The crystal structure of the diamagnetic tris(cyclopentadienyl)technetium(III) (I) has been solved by single crystal X-ray diffraction. The compound crystallizes in the orthorhombic space group *Pna*2<sub>1</sub> with cell parameters *a* 1147.7(1), *b* 904.2(2), and *c* 1147.2(4) pm;  $\rho_{\text{calc}}$  1.636 Mg/m<sup>3</sup> for *Z* = 4. Two rings are  $\pi$ -bonded and the third one is  $\sigma$ -bonded. The charge distribution in the molecule and the effective electric charge of the  $\sigma$ -bonded carbon atom are discussed in comparison to the homologous compounds of vanadium and rhenium.

#### Zusammenfassung

Die Kristallstruktur des diamagnetischen Tris(cyclopentadienyl)technetium(III) ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Tc( $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (I) wurde durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pna*2<sub>1</sub> mit den Parametern *a* 1147.7(1), *b* 904.2(2) und *c* 1147.2(4) pm; die berechnete Dichte für *Z* = 4 beträgt 1.636 Mg/m<sup>3</sup>. Die Ladungsverteilung im Molekül und die effektive Ladung am  $\sigma$ -gebundenen Kohlenstoffatom werden im Vergleich zu den homologen Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums und Rheniums diskutiert.

#### Einführung

Vor kurzem berichteten wir über die erstmalige Synthese von Tris(cyclopentadienyl)technetium(III) [1]. Anhand IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Un-

tersuchungen sowie detaillierter Betrachtungen der räumlichen Beanspruchung der zwei pentahapto-gebundenen Fünfringe im  $\text{Cp}_2\text{TcCl}$  postulierten wir, daß im  $\text{Cp}_3\text{Tc}$  der dritte Ring  $\sigma$ -gebunden sein muß [1]. Durch die vollständige Kristallstrukturanalyse, über die wir hier berichten, wurden unsere in [1] gemachten Annahmen voll bestätigt. Die Ladungsverteilung im Molekül von **1** wird diskutiert im Vergleich zu den homologen Verbindungen vom dreiwertigen Rhenium und Vanadium.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Titelverbindung  $\text{Cp}_3\text{Tc}$  (**1**) wurde durch stöchiometrische Reaktion (1 : 1) von  $\text{Cp}_2\text{TcCl}$  mit  $\text{KCp}$  in siedendem Tetrahydrofuran erhalten [1]. Einkristalle von **1** konnten durch dreiwöchige Sublimation der mikrokristallinen Verbindung in einer abgeschmolzenen Ampulle (10 Torr,  $50^\circ\text{C}$ ) in Form von durchsichtigen rotbraunen Nadeln erhalten werden.  $\text{Cp}_3\text{V}$  wurde nach derselben Methode, jedoch bei Raumtemperatur, synthetisiert (Ausbeute 83%).

Die gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff äußerst empfindliche Verbindung schmilzt unter Inertgas ohne Zersetzung ( $M_p = 111\text{--}112^\circ\text{C}$ ;  $M_p$  von  $\text{Cp}_3\text{Re}$ :  $79\text{--}80^\circ\text{C}$ ;  $\text{Cp}_3\text{V}$  zersetzt sich thermisch oberhalb  $100^\circ\text{C}$ , wobei hauptsächlich  $\text{Cp}_2\text{V}$  entsteht); sie sublimiert im Vakuum unter milden Bedingungen ( $T \leq 50^\circ\text{C}$ ) ebenfalls ohne Zersetzung. Bei höheren Temperaturen bilden sich neben den eindeutig identifizierten und untersuchten Spezies  $\text{Cp}_2\text{TcH}$  und  $[\text{Cp}_2\text{Tc}]_2$  cyclopentadienylhaltige Verbindungen des zwei- und dreiwertigen Technetiums, deren Massen- und  $^1\text{H}$ -NMR Spektren auf das Vorliegen von verbrückenden Fünfringen und Tc–Tc Verknüpfungen hindeuten, was die starke Reaktivität der Titelverbindung unterstreicht. Obwohl der Schmelzpunkt von **1** höher als derjenige des  $\text{Cp}_3\text{Re}$  liegt, was auf eine höhere Ionizität gegenüber seinem Re-Homologen hindeutet, ist seine Reaktivität höher als die der Re-Verbindung.

$\text{Cp}_3\text{Tc}$  erfüllt die 18-Elektronenregel und ist diamagnetisch. Zwischen 330 and 120 K beträgt die diamagnetische Suszeptibilität  $\chi_m$  ( $-203 \pm 3$ )  $\times 10^{-6}$  emu, und ist damit höher als der theoretisch berechnete Diamagnetismus des Moleküls ( $-153 \times 10^{-6}$  emu). Im Gegensatz zu metallorganischen Verbindungen von diamagnetischen Zentralionen (z.B. des vierwertigen Thoriums [16]), bei denen der experimentell gemessene Diamagnetismus mit dem theoretisch berechneten übereinstimmt, liegt der experimentelle Wert bei metallorganischen Verbindungen mit paramagnetischen Zentralionen, die der 18-Elektronenregel gehorchen, stets höher als der theoretisch berechnete Wert. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der größeren räumlichen Ausdehnung der delokalisierten Elektronen in den 18-Elektronensystemen.

$\text{Cp}_3\text{Tc}$  und seine homologe Rheniumverbindung zeigen nahezu identische IR-Spektren, mit für  $\pi$ - und  $\sigma$ -gebundene Cyclopentadienylringe charakteristischen Absorptionsbanden. Weil die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren der beiden Verbindungen ähnliches Muster und Temperaturabhängigkeit zeigen (Fig. 1) ist anzunehmen, daß beide Moleküle dieselbe Molekül- bzw. Kristallstruktur besitzen.  $\text{Cp}_3\text{V}$  in  $d_8$ -Toluol liefert bei Raumtemperatur ein  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum, das auf die Anwesenheit einer Mischung von  $\text{Cp}_2\text{V}$  und  $\text{Cp}_3\text{V}$  hindeutet. Die Zuordnung der Linien von  $\text{Cp}_3\text{V}$  bestätigen den in [3] beschriebenen schnellen Austausch zwischen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Ring des Moleküls und seine hohe thermische Instabilität.

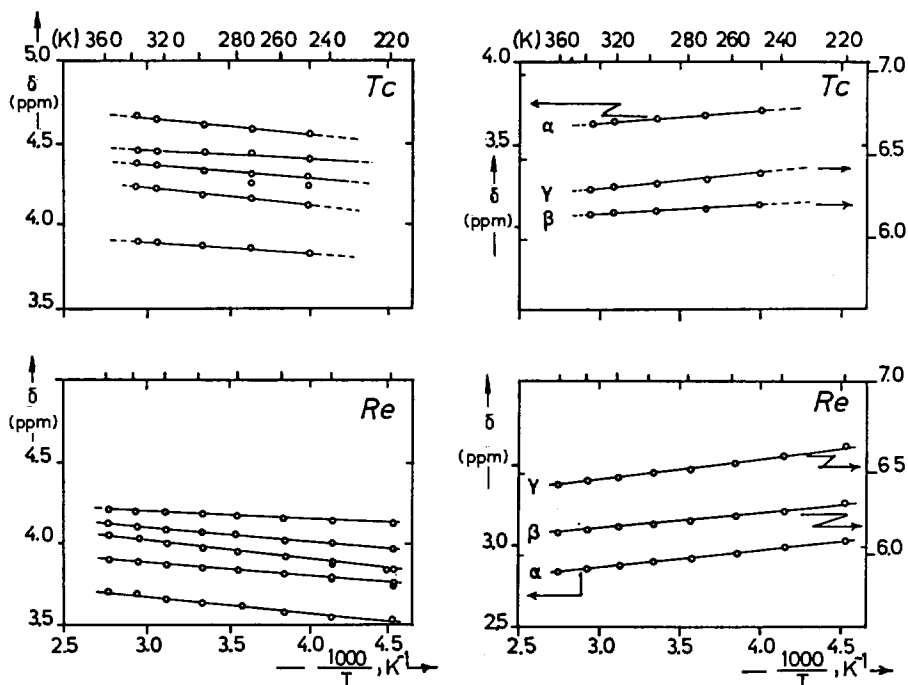


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -NMR Verschiebung  $\delta$  für die  $\pi$ -gebundenen (links) und für den  $\sigma$ -gebundenen Ring (rechts) von  $\text{Cp}_3\text{Tc}$  (oben) und  $\text{Cp}_3\text{Re}$  (unten).

Die Abstände zwischen Metallion und Liganden in  $\text{Cp}_3\text{Re}$  dürften lediglich aufgrund des etwas kleineren Ionenradius im Vergleich zu  $\text{Tc}^{\text{III}}$  um ca. 1 bis 1.5 pm kürzer als in **1** sein. Aus den Intensitäten der Resonanzlinien der Protonensignale der  $\sigma$ -gebundenen Ringe, die relativ zu den Signalen der  $\pi$ -gebundenen Ringe im Intensitätenverhältnis 1 : 2 stehen sowie aus dem temperaturabhängigen Verlauf der  $^1\text{H}$ -NMR Signale, geht eindeutig hervor, daß in Lösung im Gegensatz zu  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Zr}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$  [2] und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$  [3]  $\text{Cp}_3\text{Tc}$  im untersuchten Temperaturbereich nicht dynamisch ist. Im untersuchten Temperaturbereich wurden fünf Resonanzen für die Protonen der zwei  $\pi$ -gebundenen Ringe und drei für die Protonen des  $\sigma$ -gebundenen Ringes gefunden.

Im Falle des schwarzen  $\text{Cp}_3\text{V}$  wurden, anhand  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischer Daten, ebenfalls ein  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -gebundene Cyclopentadienylringe, eine dem  $\text{Cp}_2\text{VCl}$ - [4] bzw. dem  $\text{Cp}_2\text{TcCl}$ - [1] und dem  $\text{Cp}_2\text{ReCl}$ -Komplex [5] ähnliche Molekülgeometrie postuliert [3,6–8]. Auch hier muß der Abstand zwischen Zentralion und  $\sigma$ -gebundenem Kohlenstoff, aufgrund des Ionenradius des  $\text{V}^{\text{III}}$ -Ions, um 4 bis 5 pm kürzer sein, als der entsprechende Abstand im Titelkomplex. Die gleichbleibende Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Liganden untereinander sowie zwischen Liganden und Zentralion lassen nahezu eine Äquivalenz der resultierenden Winkel erwarten (Tabelle 1). Im Gegensatz zu den Triscyclopentadienylkomplexen von V, Tc und Re ist in  $\text{Cp}_3\text{Ti}$  der dritte Ring dihapto gebunden [9,10]. Das  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Tc}$ -Fragment in **1** ist, verglichen mit dem gleichen Fragment im  $\text{Cp}_2\text{TcCl}$  Molekül, aufgrund des noch kleineren mittleren Tc-Ringzentrum-Abstandes (183.2

Tabelle 1

Kristallographische Daten der  $(C_5H_5)_3M$ -Verbindungen von V, Tc und Re

	$Cp_3V^a$	$Cp_3Tc$	$Cp_3Re^a$
$r_{M-centr(\pi)}$ (pm)	191.5	188.33(2)	182.3
	191.5	178.11(3)	182.3
$r_{M-centr(\sigma)}$ (pm)	—	209.88(8)	—
$r_{M-C(\sigma)}$ (pm)	224.0	230.0(2)	227.0
centr( $\pi$ )-M-centr( $\pi$ ) ( $^\circ$ )	169.4	169.42(5)	169.4
centr( $\pi$ )-M-centr( $\sigma$ ) ( $^\circ$ )	98.1	97.91(3)	98.1
	92.2	92.56(2)	92.2
centr( $\pi$ )-M-C( $\sigma$ ) ( $^\circ$ )	—	84.1(5)	—
	—	106.3(5)	—

<sup>a</sup> Postulierte Abstände und Winkel.

vs. 187.7 pm) und des größeren Cp-Tc-Cp Winkels (169.4 vs. 143.7 $^\circ$ ) dem Ferrocenmolekül ähnlich gebaut.

Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von **1** zeigen das Vorliegen vier diskreter Moleküle in der Elementarzelle (Fig. 2). Während zwei der drei Fünfringe zentrosymmetrisch zum Technetiumion in einem Abstand von 178.1 bzw. 188.3 pm gebunden sind, ist der dritte Ring, wie schon vorausgesagt [1], monohapto gebunden. Die Zentren der zwei  $\pi$ -gebundenen Ringe bilden mit dem Tc einen Winkel von 169.4 $^\circ$ . Der  $\sigma$ -gebundene Ring  $Cp_3$  ist gewinkelt (Fig. 2a) und wie aus den  $^1H$ -NMR Untersuchungen hervorgeht, in seiner Rotation um die Tc-C(11) Achse sterisch gehindert. Die Tc-C(11) Bindung bildet mit der Halbierenden des  $Cp_1$ -Tc- $Cp_2$  Winkels einen Winkel von 11 $^\circ$ . Dadurch wird der  $Cp_1$ -Tc Abstand (188.3 pm) länger als der  $Cp_2$ -Tc Abstand (178.1 pm). Der Abstand ( $\sigma$ )-C(11)-Tc beträgt 230 pm. Damit errechnet sich ein Abstand zwischen  $\alpha$ -Wasserstoffatom (H(11)) und Zentralion von nur 159.2 pm, einer Distanz, die ihm agostischen Charakter gegenüber dem Tc-Ion zukommen läßt. Somit ist die leichte Bildung von  $Cp_2TcH$  bei thermischer Belastung von **1** verständlich. Andererseits wird die bei der thermischen Behandlung von **1** leichte Bildung von Technetocen durch die fast

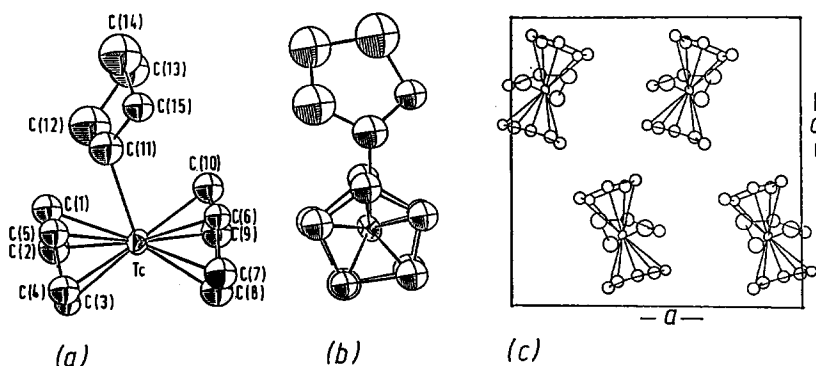


Fig. 2. Darstellung der Kristall- und Molekülstruktur sowie der Elementarzelle mit Blick auf die  $ac$ -Ebene von  $Cp_3Tc$ ; (a) Das Molekül mit Blick parallel zu den  $\pi$ -Cp-Ringen; (b) mit Blick senkrecht zu den  $\pi$ -Cp-Ringen; (c) Elementarzelle.

Tabelle 2

Positionenparameter mit Standardabweichungen im  $\text{Cp}_3\text{Tc}^a$ 

Atom	x	y	z	B ( $\text{\AA}^2$ )
Tc	0.38255(8)	0.2126(1)	0.250 <sup>b</sup>	2.38(2)
C(1)	0.333(2)	0.114(2)	0.083(2)	3.9(4)
C(2)	0.235(2)	0.187(2)	0.123(2)	4.1(4)
C(3)	0.270(1)	0.345(2)	0.129(2)	2.9(3)
C(4)	0.394(1)	0.346(3)	0.082(2)	4.1(4)
C(5)	0.430(2)	0.205(2)	0.060(2)	3.7(4)
C(6)	0.531(1)	0.190(2)	0.371(2)	3.0(3)
C(7)	0.491(2)	0.329(2)	0.380(2)	4.4(4)
C(8)	0.364(1)	0.340(2)	0.411(2)	4.5(4)
C(9)	0.331(2)	0.174(2)	0.434(2)	4.1(4)
C(10)	0.434(1)	0.086(2)	0.391(2)	3.9(4)
C(11)	0.401(2)	-0.031(2)	0.196(2)	5.0(5)
C(12)	0.301(2)	-0.123(3)	0.200(2)	7.5(6)
C(13)	0.341(2)	-0.272(3)	0.281(2)	6.9(6)
C(14)	0.461(2)	-0.274(3)	0.225(2)	7.8(6)
C(15)	0.510(1)	-0.114(2)	0.235(2)	4.0(3)

<sup>a</sup> Anisotrop verfeinerte Atome sind in Form der isotrop äquivalenten Verschiebungsparameter definiert als  $(4/3) [a^2B_{1,1} + b^2B_{2,2} + c^2B_{3,3} + ab(\cos \gamma)B_{1,2} + bc(\cos \alpha)B_{2,3}]$ . <sup>b</sup> Die z-Koordinate des Tc wurde festgehalten als Ursprung des Koordinatensystems. Die H-Atome wurden in idealisierten Positionen fixiert und nicht verfeinert.

Tabelle 3

Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad im  $\text{Cp}_3\text{Tc}^a$ 

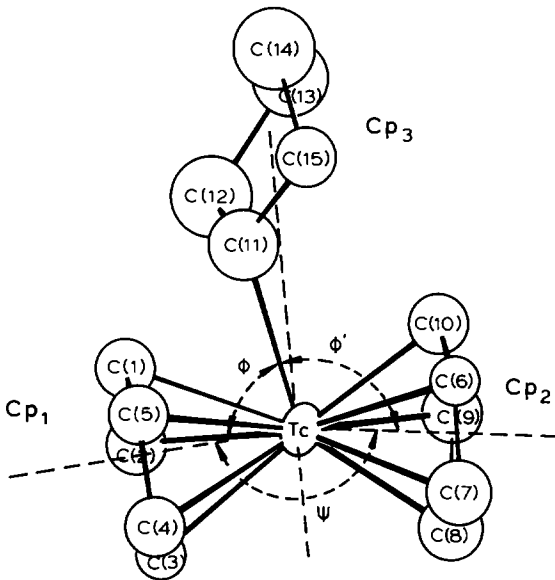
<i>Abstände</i>					
Tc-Cp <sub>1</sub> ( $\pi$ )	188.33(2)	Tc-Cp <sub>2</sub> ( $\pi$ )	178.11(3)	Tc-Cp <sub>3</sub> ( $\sigma$ )	341.28(8)
Tc-C(1)	219(1)	Tc-C(6)	220(1)	Tc-C(11)	230(2)
Tc-C(2)	225(1)	Tc-C(7)	221(2)	Tc-C(12)	323(3)
Tc-C(3)	226(1)	Tc-C(8)	219(2)	Tc-C(13)	442(2)
Tc-C(4)	228(2)	Tc-C(9)	222(2)	Tc-C(14)	450(2)
Tc-C(5)	226(1)	Tc-C(10)	207(1)	Tc-C(15)	330(1)
C(1)-C(2)	138(2)	C(6)-C(7)	134(2)	C(11)-C(12)	143(2)
C(1)-C(5)	141(2)	C(6)-C(10)	147(2)	C(11)-C(15)	152(2)
C(2)-C(3)	149(1)	C(7)-C(8)	151(2)	C(12)-C(13)	170(2)
C(3)-C(4)	152(2)	C(8)-C(9)	157(3)	C(13)-C(14)	152(3)
C(4)-C(5)	136(2)	C(9)-C(10)	151(2)	C(14)-C(15)	156(2)
<i>Winkel</i>					
Cp <sub>1</sub> -Tc-Cp <sub>2</sub>	169.42(5)	Cp <sub>1</sub> -Tc-Cp <sub>3</sub>	92.56(2)	Cp <sub>2</sub> -Tc-Cp <sub>3</sub>	97.91(3)
C(11)-Tc-Cp <sub>1</sub>	84.1(5)	C(11)-Tc-Cp <sub>2</sub>	106.3(5)	C(11)-Tc-Cp <sub>3</sub>	8.7(5)
C(2)-C(1)-C(5)	115(1)	C(7)-C(6)-C(10)	110(2)	C(12)-C(11)-C(15)	111(1)
C(1)-C(2)-C(3)	105(1)	C(6)-C(7)-C(8)	115(1)	C(11)-C(12)-C(13)	105(1)
C(2)-C(3)-C(4)	104(1)	C(7)-C(8)-C(9)	102(1)	C(12)-C(13)-C(14)	92(1)
C(3)-C(4)-C(5)	111(1)	C(8)-C(9)-C(10)	105(1)	C(13)-C(14)-C(15)	106(1)
C(1)-C(5)-C(4)	106(1)	C(6)-C(10)-C(9)	107(1)	C(11)-C(15)-C(14)	98(1)

<sup>a</sup> Cp<sub>1</sub> bedeutet das Zentrum des Ringes C(1) bis C(5), Cp<sub>2</sub> das Zentrum des Ringes C(6) bis C(10), Cp<sub>3</sub> das Zentrum des Ringes C(11) bis C(15).

lineare Cp<sub>1</sub>-Tc-Cp<sub>2</sub> Anordnung im Cp<sub>3</sub>Tc-Molekül ebenfalls verständlich. Die Atompositionsparameter und ausgewählte Abstände und Winkel sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefasst.

### Ladungsverteilung

Die durch die Röntgenstrukturanalyse ermittelten Abstände und Winkel für Cp<sub>3</sub>Tc und die für die homologen Verbindungen des Vanadiums und Rheniums postulierten entsprechenden Daten (Tabelle 1) lassen eine Berechnung der partiellen Ladungsverteilung in den drei homologen Molekülen zu. Während das gesamte Dipolmoment der Verbindungen experimentell gemessen wurde, ist die Berechnung der Partialmomente parallel und senkrecht zur Hauptsymmetrieachse des Moleküls nach Gl.1 möglich:



$$\mu_{\text{exp}} = \left\{ \left[ \sum q_{\text{cent},i} \cdot r_{\text{M-cent},i} \cdot \cos(\psi/2) - q_{\alpha(\sigma)} \cdot r_{\text{M-C}(\sigma)} \cdot \cos(\phi + \psi/2 - 180) \right]^2 + \left[ q_{\text{cent},1} \cdot r_{\text{M-cent},1} \cdot \sin(\psi/2) - q_{\text{cent},2} \cdot r_{\text{M-cent},2} \cdot \sin(\psi/2) + q_{\alpha(\sigma)} \cdot r_{\text{M-C}(\sigma)} \cdot \sin(\phi + \psi/2 - 180) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (1)$$

Die unbekannte effektive Ladung  $q_{\alpha(\sigma)}$  am  $\sigma$ -gebundenen C-Atom des  $\eta^1$ -Ringes kann in ersten Näherung gleich der entsprechenden effektiven Ladung in den Spezies  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  [11],  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hf}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  [12,13],  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{-Zr}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$  [2] und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  [14] gesetzt werden (Tabelle 4); die Unterschiede in den effektiven Ladungen des gleichen Liganden bzw. des Donoratoms sind für ähnliche Komplexe mit Zentralionen derselben Periode minimal [15]. Im Falle der Cp<sub>4</sub>Ti-, Cp<sub>4</sub>Hf- und Cp<sub>2</sub>Zr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Moleküle erfolgte die Berechnung der Partialmomente parallel und senkrecht zur zweizähligen Hauptsymmetrieachse (C<sub>2v</sub>-Molekülsymmetrie). Dagegen wurde für den drei  $\pi$ - und einen  $\sigma$ -gebundenen

Tabelle 4

Kristallographische Daten, elektrische Dipolmomente und Partialmomente der Verbindungen  $\text{Cp}_4\text{M}^{\text{IV}}$  (M = Ti, Zr, Hf) und  $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Me}_2$

	$\text{Cp}_4\text{Ti}$ [11]	$\text{Cp}_4\text{Zr}$ [2]	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ [14]	$\text{Cp}_4\text{Hf}$ [12,13]
$r_{\text{M-centr}(\pi)}$ (pm)	207.8 207.8	256.0 259.0 260.0	223.0 223.0 –	235.0 234.0 –
$r_{\text{M-C}(\sigma)}$ (pm)	233.2 233.2	244.7 –	228.0 227.3	219.3 219.3
centr–M–centr (°)	129.9	119.0 116.0 115.0	132.5 – –	130.0 – –
C–M–C (°)	86.3	99.0	95.6	90.0
centr–M–R <sup>a</sup> (°)	107.8 107.8	99.0 101.0	105.5 105.5	110.0 105.0
$\mu_{\text{Cp}_2\text{M}}$ (D)	8.05	6.23	8.45	8.90
$\mu_{\text{MR}_2}$ (D)	11.00	9.45	12.65	12.80
$\mu_{\text{Cp}_2\text{MR}_2}$ (D)	2.95	3.22	4.20	3.90
$q_{\text{eff}}(\sigma - \text{C})$ (e <sup>–</sup> )	0.774	0.803	0.803	0.803

<sup>a</sup> R für  $\text{CH}_3$  bzw. für  $\sigma$ -gebundenes Cyclopentadienyl.

Ring enthaltenden  $\text{Cp}_4\text{Zr}$ -Komplex zur Berechnung der Partialmomente die dreizählige Molekülachse ( $\text{C}_{3v}$ -Molekülsymmetrie) herangezogen.

Die effektiven Ladungen der  $\sigma$ -gebundenen Kohlenstoffatome im  $\text{Cp}_4\text{Zr}$  ( $\text{C}_{3v}$ ) und  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  ( $\text{C}_{2v}$ ) sind gleich, was eindeutig die Unabhängigkeit der Partialmomente zwischen Zentralion und Liganden einerseits und der effektiven Ladung des Donoratoms des Liganden andererseits von der Molekülsymmetrie beweist. Demnach ist die Übertragung der effektiven Ladung in Molekülen mit  $\text{C}_{2v}$  bzw.  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie auf trigonalplanare Komplexe, wie  $\text{Cp}_3\text{M}$ , durchaus berechtigt [15].

Die aus den Partialmomenten berechneten elektrischen Dipolmomente stimmen sowohl für  $\text{Cp}_3\text{Tc}$  als auch für seine Homologen  $\text{Cp}_3\text{V}$  und  $\text{Cp}_3\text{Re}$  ausgezeichnet mit

Tabelle 5

Berechnete und experimentell ermittelte elektrische Dipolmomente und berechnete Partialmomente der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M}$ -Verbindungen von V, Tc und Re

	$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{V}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Tc}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Re}$
$q_{\text{eff}}(\text{C})^a$ (e <sup>–</sup> )	0.774	0.803	0.803
$\mu_{\text{Cp}_2\text{M}_{\parallel}}$ (D)	1.70	1.62	1.62
$\mu_{\text{Cp}_2\text{M}_{\perp}}$ (D)	0.00	0.48	0.00
$\mu_{\text{M-C}(\sigma)_{\parallel}}$ (D)	8.31	8.70	8.68
$\mu_{\text{M-C}(\sigma)_{\perp}}$ (D)	0.42	1.69	0.44
$\mu_{\text{ber}}$ (D)	6.62	7.40	7.10
$\mu_{\text{exp}}$ (D)	6.57	7.14	7.07
$q_{\text{eff}}(\text{C})^b$ (e <sup>–</sup> )	0.769	0.769	0.800

<sup>a</sup> Effektive Ladung der entsprechenden C-Atomen der Ti-, Zr- und Hf-Verbindungen. <sup>b</sup> Effektive Ladung berechnet aus den experimentellen Werten des Dipolmomentes;  $\parallel$  = parallel bzw.  $\perp$  = senkrecht zur Winkelhalbierenden  $\text{Cp}_1\text{-Tc-Cp}_2$  ( $= \psi$ ) (Hauptsymmetrieachse des Moleküls).

den experimentell ermittelten Dipolmomenten überein (Tabelle 5). Iterative Berechnungen der effektiven Ladung am  $\sigma$ -gebundenen C-Atom des Cp-Ringes unter Berücksichtigung der experimentell gemessenen Dipolmomente ergeben etwas kleinere Werte als im Fall der Verbindungen der diamagnetischen vierwertigen Ti-, Zr- und Hf-Ionen, was in Übereinstimmung mit der Ladungsverteilung in den  $(C_5H_5)_2MCl$ -Verbindungen steht [5].

Die teilweise besetzten  $d$ -Orbitale der  $V^{3+}$ -,  $Tc^{3+}$ - und  $Re^{3+}$ -Ionen ermöglichen aufgrund ihrer größeren radialen Ausdehnung eine stärkere elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Zentralion und dem Donoratom des Liganden, als dies für die diamagnetischen vierwertigen Ti-, Zr- und Hf-Ionen mit ihrer abgeschlossenen Edelgaskonfiguration möglich ist. Die geringfügigen Unterschiede in den effektiven Ladungen unterschiedlicher Zentralionen gleicher Periode sind auf den Einfluß der  $d$ -Elektronenkonfiguration des jeweiligen Zentralions zurückzuführen [15]. Die Zunahme der effektiven Ladung vom V- über den Tc- zum Re-Komplex hin wird, wie bereits im Fall der  $Cp_2MCl$ -Verbindungen diskutiert wurde [5], der zusätzlichen Abschirmung der Kernladung durch innere Elektronenschalen zugeschrieben.

Die berechnete und experimentell ermittelte Ladungsverteilung in den drei  $Cp_3M$ -Molekülen bestätigt die postulierten Molekülgeometrien vom  $Cp_3V$  und  $Cp_3Re$ , deren Strukturaufklärung noch ausbleibt. Die Partialmomente (Tabelle 5) verdeutlichen andererseits, daß die Polarität der Verbindungen eindeutig auf der Metall-C( $\sigma$ ) Bindung beruht. Sie ist, aufgrund einer möglichen Stabilisierung des  $(C_5H_5)_2M$ -Fragmentes in einer fast sandwichartigen (analog dem Ferrocen) Anordnung sehr reaktiv. An derartigen Bindungen ist ein Ablauf von katalytischen Reaktionen, wie von uns anhand der Massenspektren für das  $Cp_3Tc$  [1] bereits gezeigt wurde, zu erwarten.

### Röntgenstrukturanalyse von 1

Orange-roter, durchsichtiger, nadelförmiger Kristall (Sublimation,  $0.12 \times 0.18 \times 1.68 \text{ mm}^3$ ), orthorhombisch,  $C_{2v}^9-Pna2_1$  (Nr. 33), Gitterkonstanten aus 25 Reflexen ( $5.98 < \theta < 21.57^\circ$ ),  $a$  1147.7(1),  $b$  904.2(2),  $c$  1147.2(4) pm,  $Z = 4$ ,  $V$   $1190.5 \times 10^6 \text{ pm}^3$ , Absorptionskorrektur durch direkte Messung im Diffraktometer mittels des NEEDLE-Programms,  $\mu = 11.49 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 592$ ,  $d_{r0} = 1.636 \text{ Mg m}^{-3}$ , Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer CAD4, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  71.073 pm, Graphit-Monochromator,  $\omega$ - $2\theta$  scans im Bereich  $4 < 2\theta < 45^\circ$ ,  $h(0/13)$ ,  $k(-10/10)$ ,  $l(0/13)$ ; 1576 gemessene, davon 823 unabhängige Reflexe,  $R_{int} = 0.020$ , 723 mit  $I > 2\sigma(I)$ . Drei Reflexe zur Intensitätskontrolle jede Stunde (Schwankung min/max = 0.981/1.033), alle 100 Reflexe Orientierung überprüft. Strukturlösung mittels direkter Methoden sowie Fourier- und Differenzfouriersynthesen. Die Tc-Atome wurden anisotrop, die C-Atome isotrop nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, die H-Atome auf idealen Positionen (C-H = 95 pm,  $B_{iso} = 5 \text{ \AA}^2$ ) festgehalten.  $R = 0.053$ ,  $R_w = [\sum_w (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum_w F_o^2]^{1/2} = 0.053$ ,  $w = 1/\sigma(F_o)^2$ ; Restelektronendichte (max/min) =  $+1.19 / -1.21 \text{ e \AA}^{-3}$ ,  $\Delta/\sigma_{max} = 0.02$ . Extinktionsfaktor  $\xi = 3.9 \times 10^{-7} \{F_c = F_c/[1 + \xi(F_c)^2 LP]\}$ . Goof =  $[\sum_w (|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 2.137$ . Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SDP-Plus (Micro Vax II) [17]. Die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen [18]. Die Lageparameter und die wichtigsten Bindungslängen und Winkel sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.



## Danksagung

Wir danken Herrn J. Müller für die NMR-Messungen, Herrn B. Powietzka für die Messung der magnetischen Suszeptibilität und Herrn Ing. W. Roth für die massenspektroskopischen Untersuchungen.

Den Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln.

## Literatur

- 1 C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, R. Maier, J. Rebizant und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 396 (1990) 315.
- 2 (a) R.D. Rogers, R. Vann Bynum und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5238; (b) E.M. Brainina, M. Kh. Minacheva, B.V. Lokshin, E.I. Fedin and P.V. Petrovskii, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 9 (1969) 2331; (c) E.M. Brainina, N.P. Gambaryan, B.V. Lokshin, P.V. Petrovskii, Yu. T. Struchkov und E.N. Kharlamova, *Bull. Acad. USSR, Div. Chem. Sci.*, 21 (1972) 180.
- 3 F.H. Köhler und W.A. Geike, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) C27.
- 4 B.F. Fieselman und G.V. Stucky, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 43.
- 5 C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, R. Maier, J. Rebizant und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) 243.
- 6 H. Bouman und J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 110 (1976) 327.
- 7 F.S. Siegert und H.J. De Liefde-Meijer, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 131.
- 8 H.J. De Liefde-Meijer und F. Jellinek, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 651.
- 9 R.A. Forder und K. Prout, *Acta Crystallogr.*, B30 (1974) 491.
- 10 C.R. Lucas, M. Green, R.A. Forder und K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 97.
- 11 J.L. Calderon, F.A. Cotton, R.G. DeBoer und J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3592.
- 12 V.J. Kulishov, N.G. Bokij und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 36 (1972) 333.
- 13 V.L. Kulishov, N.G. Bokij und Yu.T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, 13 (1972) 1110.
- 14 W.E. Hunter, D.C. Hrcir, R. Vann Bynum, R.A. Penttila und J.L. Atwood, *Organometallics* 2 (1983) 750.
- 15 R. Maier, Dissertation, Universität Heidelberg, 1989; Report KfK-4623, 1989.
- 16 B. Kanellakopulos, in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th Edition, Thorium, Suppl. Vol. A4, p. 13, Springer-Verlag, Heidelberg, 1989.
- 17 Enraf-Nonius SDP-Plus, Structure Determination Package, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1987.
- 18 International Tables of X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974.