

Ureadiid-Derivate von Mangan(I)- und Rhenium(I)-carbonylen

Ureadiide Derivatives of Manganese(I) and Rhenium(I) Carbonyls

Walter Dannecker* und Hans Werner Müller

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Herrn Prof. Dr. Reinhard Nast zum 70. Geburtstag gewidmet

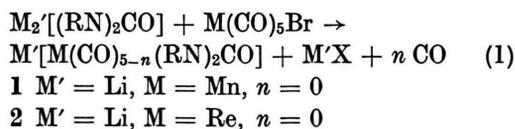
Z. Naturforsch. **37b**, 318–323 (1982); eingegangen am 3. November 1981

N,N'-Diorganyl-ureadiides, Monodentate Ligand (N-Coordination),
Bidentate Ligand (N,O-Coordination)

The synthesis of the ureadiido compounds $M'[M(CO)_nL]$ (1–5; $M' = Li, K$; $M = Mn, Re$; $n = 5, 4$), in which the ureadiide ions act as monodentate and bidentate ligands, resp., is described. The force constants of the CO-stretching vibrations are calculated and the σ -donor and π -acceptor properties of ureadiide ligands are discussed.

Aus vergleichenden semi-empirischen Rechnungen (CNDO2, MINDO3) [1] über die Bindungseigenschaften von Harnstoff, verschiedenen N,N'-Diorganylharnstoffen, ihren Mono- und Dianionen (im folgenden als Ureaid bzw. Ureadiid bezeichnet) sowie den dazugehörigen Alkalimetallverbindungen [2] geht hervor, daß die Ureadiide als Liganden in Metallkomplexen schwache π -Akzeptoren und mittelstarke σ -Donatoren sein sollten. Will man die Ureadiid-Liganden in Komplexe von Metall-Ionen mit niedrigen Oxidationsstufen einbauen, so resultieren nur dann stabile Verbindungen, wenn noch zusätzliche Liganden mit starkem Akzeptorvermögen, wie z.B. Kohlenmonoxid, vorhanden sind, welche die Elektronendichte am Zentral-Ion durch Rückbindung erniedrigen.

Beispiele dafür sind die Gemischtligandkomplexe, die durch Umsetzung von Alkalimetallureadiiden und Mangan- bzw. Rheniumpentacarbonylbromiden nach Gl. (1) erhalten werden. Dabei können die Ureadiid-Ionen als ein- oder zweizählige Liganden fungieren.



Liste der verwendeten Abkürzungen: Me = Methyl, Et = Ethyl, Pr^t = *iso*-Propyl, Cy = *cyclo*-Hexyl, Bz = Benzyl, Ph = Phenyl, Bp = *p*-Biphenyl, Np = 1-Naphthyl, AN = Acetonitril, DMF = Dimethylformamid, Glyme = Glycoldimethylether, THF = Tetrahydrofuran.

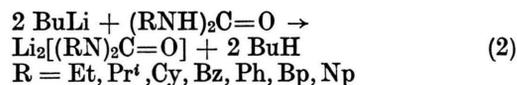
* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Dannecker.
0340-5087/82/0300-0318/\$ 01.00/0

- 3 $M' = Li, M = Mn, n = 1$
- 4 $M' = Li, M = Re, n = 1$
- 5 $M' = K, M = Mn, n = 1$

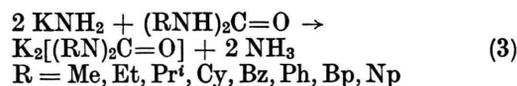
Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren über Molekularsiebe oder Na/K-Legierung getrocknet und N₂-gesättigt.

Die Darstellung der Lithiumureadiide erfolgte gemäß Gl. (2) durch Umsetzung der Harnstoffe mit äquivalenten Mengen Butyllithium in einem mäßig polaren Lösungsmittel wie THF [3]. Das Dilithiumsalz des N,N'-Dimethylharnstoffs kann auf diese Weise auch mit einem größeren Überschuß an Butyllithium und bei erhöhten Temperaturen nicht hergestellt werden, da die Acidität des NH-Protons im monolithierten Harnstoff zu niedrig ist.



Kaliumureadiide wurden durch Reaktion von Kaliummetall bzw. Kaliumamid mit dem entsprechenden Harnstoff in verflüssigtem Ammoniak nach Gl. (3) erhalten [4].



Die Umsetzung zu den entsprechenden Mangan- und Rheniumcarbonylureadiido-Komplexen wurde nach Gl. (1) durch Zugabe von Mn(CO)₅Br bzw. Re(CO)₅Br zur Suspension der Alkalimetallureadiide in Ethern (THF, Glyme) erreicht. Mit den entsprechenden Metallcarbonyl-iodiden bildeten sich nur ölige Produkte, aus denen keine definierten Verbindungen zu gewinnen waren. Die im einzelnen dargestellten Verbindungen sind in Tab. I zusammengestellt.

In Tab. II sind die Analysenergebnisse der synthetisierten Verbindungen zusammengestellt. Außerdem sind hier die molaren Leitfähigkeiten einiger Verbindungen mit aufgeführt.

Im folgenden wird eine für diese Verbindungs-kategorie typische Darstellungsvorschrift gegeben.

$\text{Li}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PhN})_2\text{C}=\text{O}]] \cdot 2 \text{ THF}$: 2 g (9,4 mmol) N.N'-Diphenylharnstoff werden in ca. 20 ml THF suspendiert und unter Rühren mit 18,8 mmol einer *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Unter Entweichen von Butan bildet sich das schwerlösliche Lithiumdiphenylureadiid, das sich nach der Zugabe von 2,6 g (9,4 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, gelöst in 50 ml THF, vollständig auflöst. Die sich rot-bräunlich färbende Lösung wird 5 h unter Rück-

fluß gekocht und dann bis auf 10 ml eingeeengt. Nach Zusatz von 8 ml Hexan scheidet sich anfänglich ein gelbes Öl ab, das nach ca. 12 h kristallisiert und abfiltriert werden kann. Der erhaltene Niederschlag wird zweimal mit einem THF/Hexan-Gemisch (1:1) gewaschen und bei Raumtemperatur im Ölpumpen-vakuum einige Stunden getrocknet.

Diskussion

Der ionische Aufbau der dargestellten Komplexe wurde durch *Leitfähigkeitsmessungen* (Tab. II) nachgewiesen. Die gefundenen Werte sind als typisch für 1:1-Elektrolyte anzusehen [5]. Darüber hinaus

Tab. I. Liste der dargestellten Ureadiido-Komplexe und Angabe der Reaktionsbedingungen.

Verbindung	a	b	c	d	e	f	g
	R = Et	Pr ^t	Cy	Bz	Ph	Bp	Np
1 $\text{Li}[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{RN})_2\text{C}=\text{O}]$					+	+	+
2 $\text{Li}[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{RN})_2\text{C}=\text{O}]$					+	+	+
3 $\text{Li}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{RN})_2\text{C}=\text{O}]$	+	+	+	+	○	○	
4 $\text{Li}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{RN})_2\text{C}=\text{O}]$		+		+			
5 $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{RN})_2\text{C}=\text{O}]$					+	+	

+ Umsetzung bei 20 °C, 1–3 h;

○ Umsetzung bei Siedetemperatur THF, 5–24 h.

Tab. II. Ergebnisse der Analysen und Leitfähigkeitsmessungen der dargestellten Verbindungen.

Verb.	Mn [%]		Alkalimet. [%]		C [%]		H [%]		N [%]		O [%]		Leitfähigkeit*	Farbe
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.		
1e	9,9	10,1	1,2	1,2	56,1	55,6	4,7	4,6	5,1	5,3	23,0	23,8	192,1	weiß
1f	7,8	7,2	1,0	0,9	64,4	64,4	4,8	4,3	4,0	3,9	18,1	18,0	–	hell-ocker
1g	8,3	8,1	1,1	1,0	62,2	61,9	4,6	4,5	4,3	4,2	–	–	196,3	weißlich
2e	–	–	1,0	1,1	45,9	45,5	2,7	3,7	4,1	3,7	–	–	64,1	weiß
2f	–	–	0,8	0,8	54,8	54,0	3,2	3,9	3,4	3,4	–	–	63,3	weiß
2g	–	–	0,9	0,9	51,8	45,4	3,8	2,9	3,5	3,5	–	–	70,5	weiß
3a	12,7	12,3	1,6	1,9	47,2	46,0	6,1	5,8	4,5	4,3	–	–	–	gelb
3b	11,9	11,3	1,5	1,4	49,6	48,9	6,6	6,2	6,1	5,8	–	–	–	gelb
3c	10,2	9,7	1,3	1,7	55,6	49,7	7,1	6,8	5,2	4,1	–	–	94,3	hell-ocker
3d	10,0	9,2	1,3	1,7	59,1	54,1	4,0	5,0	4,2	5,1	–	–	–	hell-orange
3e	10,4	9,8	1,3	1,3	56,8	55,7	5,0	5,2	5,3	4,2	21,3	21,3	95,8	gelb
3f	8,1	7,0	1,0	1,1	65,3	64,9	5,0	5,7	4,1	4,0	16,5	16,6	197,2	gelb
4b	–	–	1,2	1,1	38,6	35,2	5,1	4,0	4,7	4,5	–	–	–	hell-gelb
4d	–	–	1,0	1,2	47,1	44,3	4,4	3,6	4,1	3,5	–	–	94,0	weiß
5e	11,3	11,3	8,0	9,0	51,6	49,1	3,7	3,2	5,7	5,6	–	–	–	gelb
5f	8,6	8,0	6,2	6,2	62,4	63,7	4,8	4,5	3,9	3,7	–	–	59,7	gelb

* [$\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$] (in Dimethylformamid).

wurde für einige ausgewählte Verbindungen gezeigt, daß ihre Äquivalentleitfähigkeiten der Beziehung $\Delta_c = \Delta_o - a\sqrt{c}$ (Grenztangente der Fuoss-Onsager-Gleichung) genügen (Abb. 1 und 2).

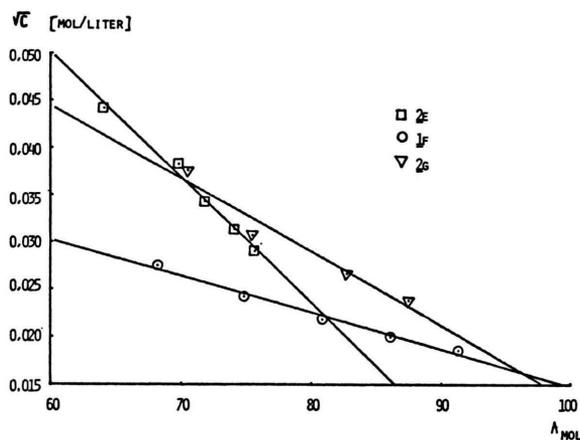


Abb. 1. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration bei den Verbindungen **1f**, **2e**, **g**.

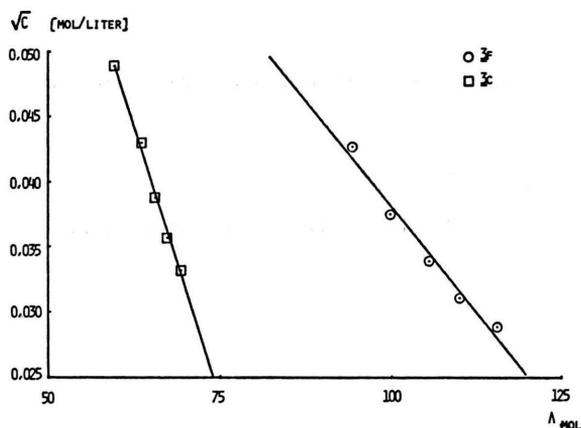


Abb. 2. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration bei den Verbindungen **3e**, **f**.

Die *ein-zähnige Koordinationsweise* der Ureadiid-Liganden, die nur mit den Lithiumdiarylureadiiden und bei tiefen Reaktionstemperaturen zu erhalten war (Tab. I), wird durch die IR-Spektren der Verbindungen bewiesen, deren jeweils drei Banden im Bereich der CO-Valenzschwingungen auf (lokale) C_{4v} -Symmetrie der $M(CO)_5$ -Einheit deuten (Abb. 3). Bei der *zwei-zähnigen Koordination* der Liganden dagegen findet man in den IR-Spektren vier CO-Valenzschwingungsbanden entsprechend der (lokalen) C_{2v} -Symmetrie der $M(CO)_4$ -Gruppierung in den Verbindungen (Abb. 4).

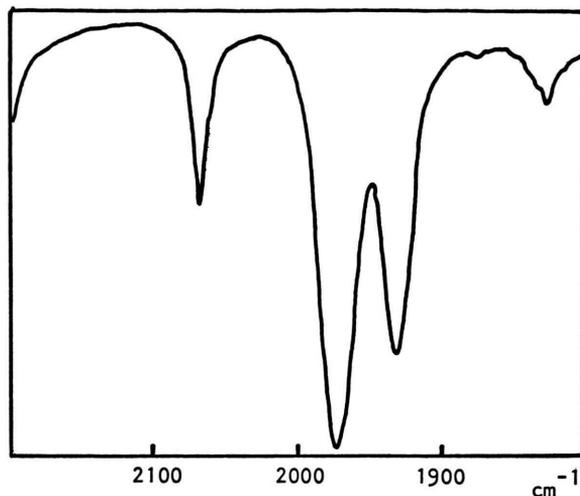


Abb. 3. CO-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum von $Li[Mn(CO)_5(PhN-CO-NPh)]$ (**1e**) (gelöst in THF).

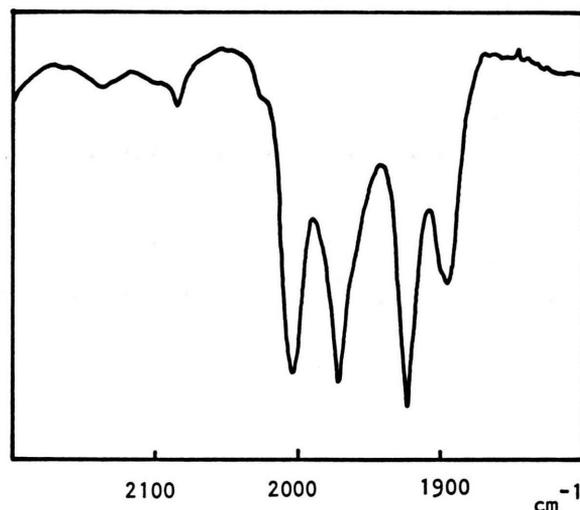


Abb. 4. CO-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum von $Li[Mn(CO)_4(PhN-CO-NPh)]$ (**3e**) (gelöst in THF).

Für das ein-zähnige Ureadiid wird eine Koordination über N (Abb. 5), für das zwei-zähnige eine Koordination über N,O (Abb. 6) angenommen.

Diese Zuordnung stützt sich auf die Verschiebung der CO-Valenzschwingung des Harnstoffgerüsts in den kürzerwelligen Bereich beim Übergang von der ein- zur zwei-zähnigen Koordinationsweise. Die N,O-Koordination wurde auch von Fachinetti [6] in einem Titan- und von Cotton [7] in einem Chrom-Komplex mit dem Diphenylureadiid-Liganden gefunden.

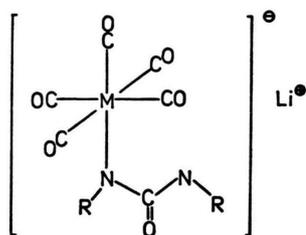


Abb. 5. Strukturvorschlag für Komplexe der Zusammensetzung $M'[M(CO)_5(\text{Ureadiid})]$.

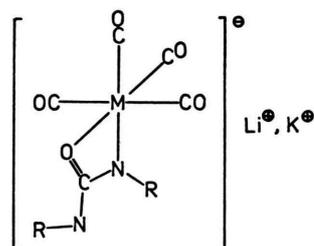


Abb. 6. Strukturvorschlag für Komplexe der Zusammensetzung $M'[M(CO)_4(\text{Ureadiid})]$.

Aus den in Tab. II aufgeführten ν_{CO} -Schwingungen wurden die dazugehörigen *Kraftkonstanten* errechnet. Für die Verbindungen mit den einzähligen Ureadiid-Liganden wurde in Anlehnung an v. d.

Kelen *et al.* [8] vorgegangen, wobei die Zuordnung der Banden nach Vorschlägen von Orgel [9] und Bratermann [10] erfolgte. Für die Verbindungen mit den zweizähligen Ureadiid-Liganden wurden die Kraftkonstanten nach einer Methode von Dobson *et al.* [11] bestimmt und die Banden nach Vorschlägen von Orgel [9], Grobe [12] und Johnson [13] zugeordnet.

Die Kraftkonstanten der CO-Valenzschwingungen in den $[M(CO)_5L]$ -Komplexen (L =einzähliges Ureadiid) liegen signifikant höher als in anderen analog aufgebauten Mangan- und Rhenium-Verbindungen [14, 15] und lassen so eine verminderte π -Rückbindungsmöglichkeit des Zentralatoms zu den Ureadiid-Liganden erkennen. Die Kraftkonstanten für die CO-Valenzschwingungen in den $[M(CO)_4L]$ -Verbindungen (L =zweizähliges Ureadiid) sind gegenüber analogen Verbindungen dagegen nicht so ausgeprägt erniedrigt [11], offenbar wird durch die zusätzliche Koordination über den Sauerstoff die Rückbindungsmöglichkeit des Zentralmetalls zum Ureadiid-Liganden erhöht.

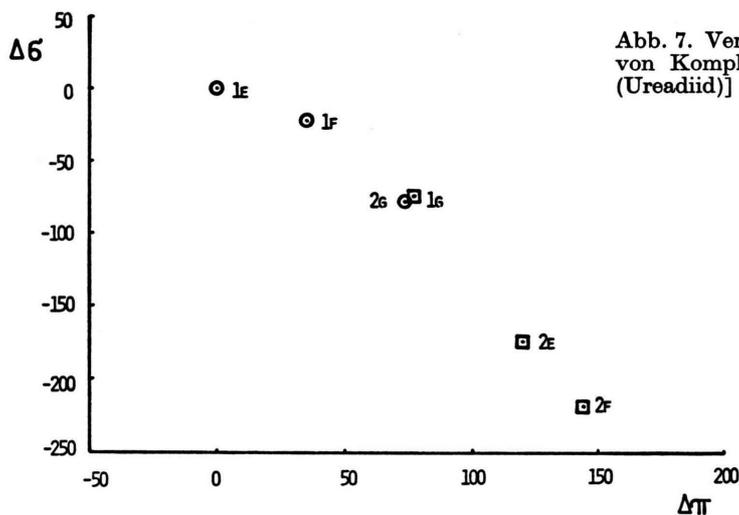


Abb. 7. Verhältnis der relativen σ - und π -Parameter von Komplexen der Zusammensetzung $M'[M(CO)_5(\text{Ureadiid})]$ nach [16].

Verbindung	Ureadiid [cm ⁻¹]	Carbonyl [cm ⁻¹]			k_1 [Nm ⁻¹]	k_2 [Nm ⁻¹]
		A ₁ ¹	A ₁ ²	E		
1e	1666	1632,0	1913,0	1972,0	1320	1601
1f	1647	1962,0	1922,0	1980,0	1368	1614
1g	1639	1960,0	1935,0	1972,5	1397	1602
2e	1632	1938,0	1915,0	1966,0	1386	1547
2f	1639	1964,5	1878,5	1925,0	1392	1527
2g	1651	1960,0	1927,0	1969,3	1390	1597

Tab. III. CO-Valenzschwingungsbanden in den Komplexen der Zusammensetzung $M'[M(CO)_5(\text{Ureadiid})]$ und dazugehörige Kraftkonstanten. Die Zuordnung erfolgte nach [9, 10], die Berechnung gemäß [8].

Tab. IV. CO-Valenzschwingungen in den Komplexen der Zusammensetzung $M'[M(CO)_4(\text{Ureadiid})]$ und dazugehörige Kraftkonstanten und Kraftkonstantenverhältnisse. Die Zuordnung erfolgte nach [9, 12, 13], die Berechnung nach [11].

Verbindung	Ureadiid [cm ⁻¹]	Carbonyle [cm ⁻¹]				k_1 [Nm ⁻¹]	k_2	k_c	$k_{c'}$	k_t	$k_c/k_{c'}$	k_t/k_c
		A ₁ ¹	A ₁ ²	B ₁	B ₂							
3a	1616	1965,0	1922,0	1876,8	1857,0	1455	1478	16,3	62,2	55,8	0,26	0,9
3b	1612	1975,0	1912,5	1891,0	1861,0	1453	1494	22,8	54,0	50,5	0,42	0,9
3c	1614	1962,5	1915,7	1895,5	1861,0	1453	1490	17,5	54,5	39,5	0,32	0,7
3d	1641	1971,0	1930,0	1896,0	1863,0	1465	1498	15,7	63,6	46,3	0,25	0,7
3e	1606	1995,0	1962,0	1915,0	1883,0	1504	1533	13,0	72,2	52,3	0,18	0,7
3f	1618	1971,0	1962,0	1910,0	1895,0	1506	1518	3,6	55,5	44,5	0,06	0,8
4b	1605	1975,0	1953,0	1928,0	1913,0	1516	1531	8,5	38,1	30,2	0,22	0,8
4d	1638	1977,0	1962,0	1917,0	1907,0	1517	1526	5,9	48,2	41,9	0,12	0,9
5e	1610	2001,0	1985,0	1907,0	1863,0	1502	1537	6,4	100,9	68,2	0,06	0,7
5f	1600	2000,0	1988,0	1918,0	1850,0	1494	1546	4,8	111,6	60,3	0,04	0,5

Die Kraftkonstanten wurden für eine näherungsweise *Separierung der σ -Donor- und π -Akzeptor-Effekte* der Ureadiid-Liganden benutzt; bei den Verbindungen $[M(CO)_5L]$ wurde nach Graham [16], bei den Komplexen $[M(CO)_4L']$ nach Dobson [11] vorgegangen.

Der Grahamsche Separierungsansatz erfolgt in Analogie zum Cotton-Kraihanzel-Modell [17], wobei die Gesamtänderungen der Kraftkonstanten k_1 und k_2 gemäß $\Delta k_1 = \Delta \sigma + 2 \Delta \pi$ und $\Delta k_2 = \Delta \sigma + \Delta \pi$ angesetzt werden. Als Bezugssubstanz der relativen Änderungen der σ - und π -Parameter der Verbindungen $[M(CO)_5L]$ wurde **1e** gewählt.

Abb. 7 zeigt die relativen σ - und π -Parameter der Verbindungen **1e-g** und **2e-g**. Auffällig ist die Trennung der Mangan- und Rhenium-Derivate in separierte Gruppen, wobei sich zeigt, daß die π -Akzeptorfähigkeiten der Ureadiide in den Rheniumverbindungen gegenüber denen in den Mangan-komplexen erhöht ist.

Der Separierungsansatz von Dobson für *cis*- $[M(CO)_4X_2]$ -Komplexe, und damit auch für die Ureadiid-Verbindungen $[M(CO)_4L']$ lautet: $\Delta k_1 = \Delta d + 3 \Delta \pi$ und $\Delta k_2 = 2 \Delta d + 2 \Delta \pi$. Hier ist die Bezugssubstanz **3a**.

In Abb. 8 sind die relativen σ - und π -Parameter der Verbindungen **3a-f**, **4b, d** und **5e, f** aufgetragen. Auch hier ist eine Trennung der einzelnen Substanzklassen zu beobachten; dabei erweisen sich die Ureadiide in den Rheniumverbindungen wieder als die stärkeren π -Akzeptoren. Die Dialkylureadiide liegen im Durchschnitt etwas niedriger im σ -Donor-Vermögen (ausgedrückt durch Δd) als die Diarylureadiide und sind in den Manganverbindungen auch etwas schlechtere π -Akzeptoren. Die Substi-

tution von Lithium durch Kalium als Gegen-Ion in den Komplexen führt zu einer Erhöhung des σ -Donor-Vermögens, während die π -Akzeptoreigenschaften kaum verändert werden.

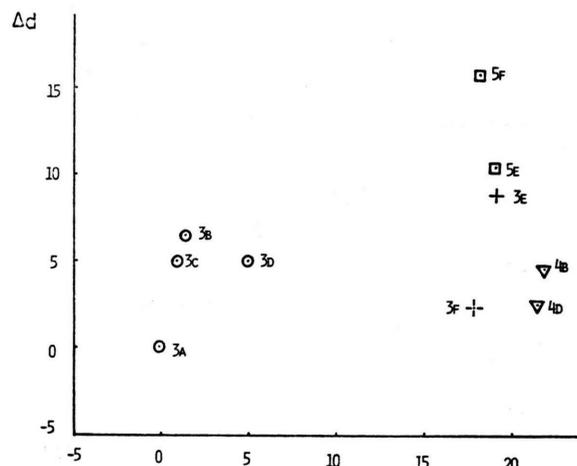


Abb. 8. Verhältnis der relativen σ - und π -Parameter von Komplexen der Zusammensetzung $M'[M(CO)_4(\text{Ureadiid})]$ nach [11].

Tab. V. ⁵⁵Mn-NMR-Spektren: Chemische Verschiebung (in ppm, bezogen auf wäßrige gesättigte KMnO₄-Lösung) und verwendete Lösungsmittel.

Verbindung	chemische Verschiebung	Lösungsmittel
1e	1520	AN
1f	1520	DMF
3c	490	AN
3e	— 2780	THF
3f	— 920	DMF
5e	— 950	DMF

In den $^{55}\text{Mn-NMR-Spektren}$ der Verbindungen (Tab. IV) findet man für die Resonanzsignale relativ große Linienbreiten; dies kann auf die sterisch anspruchsvollen Substituenten der Ureadiide zurückgeführt werden [18]. Auch hier ist wie bei den Kraftkonstanten eine Korrelation zwischen Verbindungstyp und Lage der Resonanzsignale festzustellen. Eine direkte Beziehung zwischen chemischer

Verschiebung und σ -Donor-Fähigkeit (ausgedrückt durch Grahamsche $\Delta\sigma$ -Parameter) wie von Onaka [19, 20] und Bancroft [21] angenommen, wird allerdings bei den vorliegenden Mangankomplexen so wenig gefunden, wie von Steinhäuser und Rehder bei den von ihnen untersuchten Mangan- bzw. Vanadiumverbindungen [18, 22].

-
- [1] S. T. Elbert und E. R. Davidson, Intern. J. Quant. Chem. **857**, 8 (1974).
[2] H. W. Müller, unveröffentlichte Ergebnisse.
[3] H. Rust, Dissertation, Universität Hamburg 1977.
[4] R. Nast und W. Dannecker, Ann. Chem. **693**, 1 (1966).
[5] W. J. Geary, Coord. Chem. Rev. **7**, 81 (1971).
[6] G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. C. Villa und C. Guastini, J. Chem. Soc. Dalton **1979**, 792.
[7] F. A. Cotton, W. H. Ilsley und W. Kaim, Angew. Chem. **91**, 11 (1979).
[8] F. T. Delbeke, E. G. Claeys, G. P. v. d. Kelen und R. M. de Caluwe, J. Organomet. Chem. **23**, 497 (1970).
[9] L. E. Orgel, Inorg. Chem. **1**, 25 (1962).
[10] P. S. Braterman, Metal Carbonyl Spectra, Academic Press, London 1975.
[11] R. T. Jernigan, R. A. Brown und G. R. Dobson, J. Coord. Chem. **2**, 47 (1972).
[12] J. Grobe, J. Hendrick und G. F. Scheuer, Z. Anorg. Allg. Chem. **443**, 97 (1978).
[13] B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. W. Robinson und J. R. Miller, J. Chem. Soc. A **1968**, 1043.
[14] R. A. Brown und G. G. Dobson, Inorg. Chim. Acta **6**, 65 (1972).
[15] C. Barbeau und J. Turcotte, Can. J. Chem. **54**, 160 (1976).
[16] W. A. G. Graham, Inorg. Chem. **7**, 315 (1968).
[17] F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).
[18] K. G. Steinhäuser, Dissertation, Universität Hamburg 1980.
[19] S. Onaka, T. Miyamoto und Y. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 1851 (1971).
[20] S. Onaka, Y. Sasaki und H. Sano, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 726 (1971).
[21] G. M. Bancroft, H. C. Clark, R. G. Kidd, A. T. Rake und H. G. Spinney, Inorg. Chem. **12**, 728 (1973).
[22] D. Rehder, Habilitation, Universität Hamburg 1978.