

^{57}Fe -Mößbauer-Messungen an μ_3 -RP-verbrückten heterometallischen Clustern
 μ_3 -RP-(C₅H₅(CO)₂Mn)Fe₂(CO)₆L_n
 $(n = 0, 1, 2; L = \text{CO, R}_3\text{X mit X = P, As, Sb und R = Ph, OPh, OMe})$

^{57}Fe Mößbauer Spectra of μ_3 -RP-Bridged Heterometallic Clusters
 μ_3 -RP-(C₅H₅(CO)₂Mn)Fe(CO)₆L_n
 $(n = 0, 1, 2; L = \text{CO, R}_3\text{X with X = P, As, Sb and R = Ph, OPh, OMe})$

Hartwig Schäfer-Stahl*, Josef Schneider und Gottfried Huttner
Fakultät für Chemie der Universität Konstanz, Postfach, D-7750 Konstanz
Z. Naturforsch. **37b**, 610–613 (1982); eingegangen am 16. November 1981

^{57}Fe -Mößbauer Spectra, μ_3 -RP-Bridged Heterometallic Clusters

Room-temperature Mößbauer spectra are reported for μ_3 -RP-bridged heterometallic iron clusters of the type μ_3 -RP-(C₅H₅(CO)₂Mn)Fe₂(CO)₆L_n. The Mößbauer parameters of these clusters show that the structures are in agreement with the lattice constants of low-spin hetero manganese-iron clusters.

1. Einleitung

An dreikernigen μ_3 -RP-verbrückten Heterometallclustern μ_3 -RP-M₂(CO)₆M'L_n (M = Fe, Ru; M'L_n = η^5 -C₅H₅(CO)₂Mn) konnte gezeigt werden, daß Liganden unter Öffnung von Metall-Metall-Bindungen reversibel addiert werden [1, 4a, 4e]. Solche Komplexe sind als Modellsysteme für die katalytische Aktivität von metallhaltigen Partikeln oder stöchiometrisch definierten Metalclustern von Bedeutung [2, 3].

So geht der heterometallische Cluster I reversibel unter Spaltung einer Mn-Fe-Bindung in den einfach kanten-geöffneten Cluster II über [1, 4]. Unter bestimmten Bedingungen kann auch die zweite Mn-Fe-Bindung reversibel zum Cluster III geöff-

net werden, und man kommt zu einer zweifach kanten-geöffneten Spezies [4].

Die Röntgenstrukturanalysen für den Cluster I mit M = Fe, den Cluster II mit M = Fe und L = PPh₃ [1, 4] sowie den Cluster III mit M = Fe und L = L' = P(ⁿBu)₃ [4a] belegen die in der Abb. 1 angegebenen Strukturen. Die Äquivalenz der beiden Eisenatome bleibt während dieser Reaktionsabfolge nicht erhalten. In den Clustern II sind die Eisenatome verschieden koordiniert. In den Clustern III sind für den Fall L = L' die Eisenatome nur dann äquivalent, wenn die Liganden symmetrieäquivalente Positionen in den Koordinationspolyedern an Fe₁ und Fe₂ einnehmen. In dieser Arbeit werden die ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren der

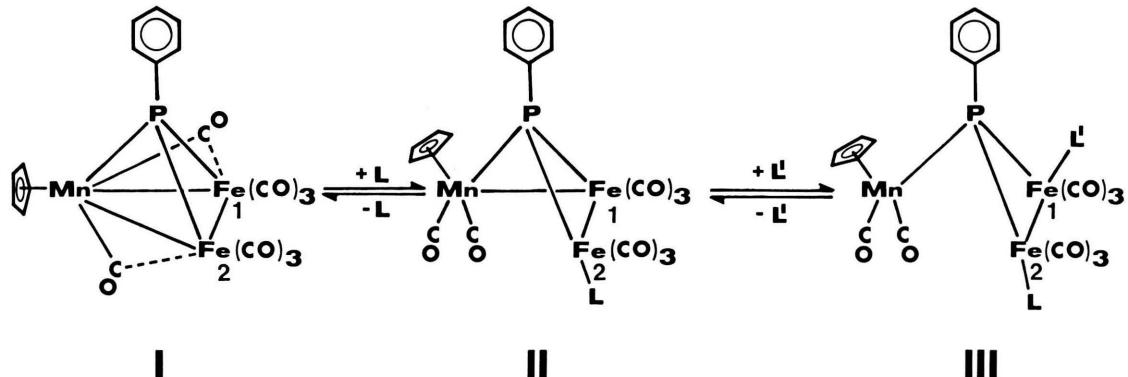


Abb. 1. Clustertypen I–III.

* Sonderdruckanforderungen an Privat-Doz. Dr. H. Schäfer-Stahl.

0340-5087/82/0500-0610/\$ 01.00/0

verschiedenen Clustertypen im Hinblick auf die Struktur der Verbindungen sowie auf mögliche Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Liganden L und den Mößbauer-Parametern diskutiert.

2. Experimentelles

Die Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Mößbauer-Spektrometer AMÉ 40 und dem Vielkanalanalysator Meda 12 der Firma Elscint durchgeführt. Die ^{57}Co in Pd-Quelle (50 mCi) blieb während den Messungen auf Raumtemperatur. Die Geschwindigkeitseichung erfolgte mit einer α -Fe-Folie und dem He-Ne-Laserinterferometer Li 1 der Firma Elscint. Die Mößbauerparameter wurden mit dem Programm MOESFIT, Version TR 440, im Rechenzentrum der Universität Konstanz an die Systeme angepaßt. Die Programmquelle wurde freundlicherweise von Prof. Hafner, Fachbereich Geologie der Universität Marburg, zur Verfügung gestellt. Die chemische Verschiebung wird relativ zum Schwerpunkt des Raumtemperaturspektrums von α -Fe angegeben.

2.1. Herstellung der Cluster I-III

$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Fe}_2\text{PPh}(\text{CO})_6$ wurde in [4b, 4c] und die Herstellung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Fe}_2\text{PPh}(\text{CO})_6\text{L}$ mit $\text{L} = \text{CO}$ in [4d, 4e] mit $\text{L} = \text{PPh}_3$ in [1, 4a] mit $\text{L} = \text{AsPh}_3$, SbPh_3 und P(OPh)_3 in [4a] beschrieben.

Synthese von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Fe}_2\text{PPh}(\text{CO})_6(\text{P}(\text{OMe})_3)_2$

90 mg (0,6 mmol) $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Fe}_2\text{PPh}(\text{CO})_6$, 50 ml Toluol und 0,5 g (4 mmol) Trimethylphosphit werden 4 h bei 50 °C unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Anschließend wird schnell über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel bei 20 °C im Hochvakuum abgezogen. Von dem ölichen Rückstand wird der überschüssige Ligand bei 30 °C im Hochvakuum an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger erschöpfend ab kondensiert. Aufziehen des Rückstandes auf ca. 2 g silanisiertes Kieselgel und anschließende Chromatographie bei -25 °C mit 1 "Pentan/2 Toluol führt zu einer breiten dunkelbraunen Zone, aus der man nach Entfernen des Fließmittels und Umkristallisieren aus 1 "Hexan/1 Toluol dunkelbraune bis schwarze Kristalle erhält. Schmp. 148 °C (Zers.).

Ausbeute: 108 mg (83% d. Theor.).

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{MnO}_{14}\text{P}_3$ (812,1)

Ber. C 37,04 H 3,48 Fe 13,79 P 11,82,
Gef. C 37,36 H 3,55 Fe 14,02 P 12,34.
Molmasse 844 (osmom. in Toluol).

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Mößbauer-Spektren stehen in Einklang mit den in Abb. 1 angegebenen Strukturen. Die Para-

meter stimmen mit den Mößbauer-Daten der low-spin-Eisenatome anderer mehrkerniger Hetero-Eisencarbonyl-Cluster überein [5-9]. Die beiden Eisenzentren in Cluster I sind äquivalent. Das Mößbauer-Spektrum der Verbindung zeigt dementsprechend zwei Absorptionsbanden (Abb. 2), die zu einem Dublett gehören. Die Isomerie-Verschiebung δ beträgt $-0,00_6$ mm/sec und die Quadrupolaufspaltung 1,47 mm/sec. Die Addition eines Liganden L an I unter Bildung der Cluster II (Abb. 1) hebt

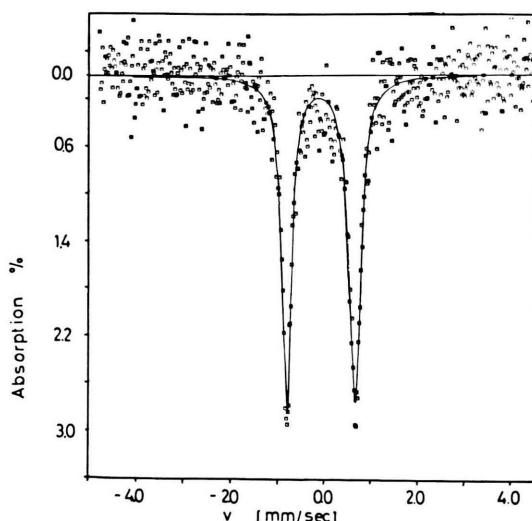


Abb. 2. Mößbauerspektrum bei Raumtemperatur von Clustertyp I: $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Fe}_2\text{PPh}(\text{CO})_6$.

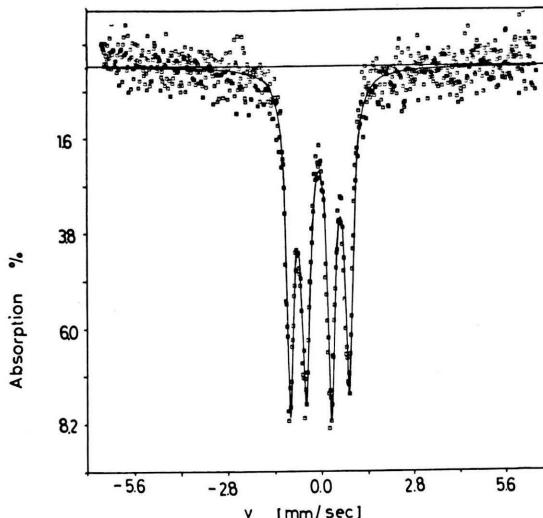


Abb. 3. Mößbauerspektrum bei Raumtemperatur von Clustertyp II: $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Fe}_2\text{PPh}(\text{CO})_6\text{AsPh}_3$.

die Äquivalenz der Eisenatome auf: In den Mößbauer-Spektren von II werden daher vier Absorptionsbanden beobachtet, die zu zwei Dublettkomponenten gehören (Abb. 3). Während die äußere Dublettkomponente nur eine relativ geringe Abhängigkeit von der Art des eintretenden Liganden zeigt, wird sowohl die Verschiebung als auch die Quadrupolaufspaltung des inneren Dubletts durch verschiedene Liganden L deutlich unterschiedlich beeinflußt (Tab. I). Das äußere Dublett wird daher dem Zentrum Fe(1) zugeordnet, dessen Mn–Fe-Bindungsbeziehung erhalten bleibt (Abb. 1). Die innere Dublettkomponente ist dann dem Reaktionszentrum Fe(2), an dem der neu eintretende Ligand gebunden ist, zuzuordnen. Alle Cluster vom Typ II mit L = CO, P(OPh)₃, AsPh₃, SbPh₃ und PPh₃ zeigen vier Mößbauer-Absorptionsbanden und sind von daher als isostrukturell mit dem Triphenylphosphanaddukt μ_3 -(PPh)₃CpMn(CO)₂Fe₂(CO)₆PPh₃ anzusehen, dessen Struktur röntgenographisch gesichert ist [1]. Die für das Reaktionszentrum Fe(2) beobachtete Isomerie-Verschiebung nimmt in der Reihenfolge der Liganden SbPh₃ \simeq AsPh₃ > CO > PPh₃ \simeq P(OPh)₃ ab, während die Quadrupolauf-

spaltung Δ den Gang SbPh₃ < P(OPh)₃ < CO < AsPh₃ < PPh₃ aufweist (Tab. I). Eine einfache Korrelation dieser Abfolge mit den aus verschiedenen Aussagen abgeleiteten Reihenfolgen der Donor-Akzeptor-Verhältnisse [10] der Liganden ist nicht möglich. Neben den elektronischen Eigenschaften der Liganden müssen daher sterische Effekte einen erheblichen Einfluß auf die beobachteten Parameter haben.

Die Mößbauer-Parameter von Cluster III – das Spektrum zeigt nur zwei Absorptionsbanden, die nur einem Dublett zugeordnet werden können – liegen bei $\delta_{\text{Fe}} = -0,034 \text{ mm/sec}$ und $\Delta = 0,92 \text{ mm/sec}$. Beide Fe-Atome im Cluster sind Mößbauer-spektroskopisch nicht unterscheidbar. Die gegenüber Cluster I geringere Quadrupolaufspaltung erklärt sich aus der *trans*-Stellung der beiden P(OMe)₃-Liganden bezüglich der Fe(1)–Fe(2)-Bindungssachse, die für III mit L = L' = P(ⁿBu)₃ röntgenographisch nachgewiesen wurde [4a]. Sie führt, zusammen mit der Aufhebung des sterischen Zwangs durch den Bruch der Mn–Fe-Bindungen, zu einer im Vergleich zu I weniger verzerrten idealisierten oktaedrischen Umgebung der Fe-Kerne.

Tab. I. Mößbauerspektroskopische Kenngrößen der Clusterverbindungen bei Raumtemperatur.

| Verbindung | Dublettkomponenten | | δ_{Fe} -innen [mm/s] | Δ -außen |
|--|-----------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------|
| | δ_{Fe} -innen | Δ -außen | | |
| Clustertyp I | | | | |
| CpMn(CO) ₂ Fe ₂ PPh(CO) ₆ | – | – | –0,00 ₆ | 1,47 |
| Clustertyp II | | | | |
| CpMn(CO) ₂ Fe ₂ PPh(CO) ₆ L | | Fe(1) | Fe(2) | |
| L = CO | –0,07 ₆ | 0,75 | 0,02 ₆ | 1,77 |
| L = P(OPh) ₃ | –0,08 ₈ | 0,71 | –0,01 | 1,74 |
| L = PPh ₃ | –0,08 ₅ | 1,04 | 0,01 | 1,79 |
| L = AsPh ₃ | –0,03 | 0,76 | 0,00 ₂ | 1,77 |
| L = SbPh ₃ | –0,02 ₈ | 0,65 | –0,01 | 1,78 |
| Clustertyp III | | | | |
| CpMn(CO) ₂ Fe ₂ PPh(CO) ₆ LL' | | Fe(1)/Fe(2) | – | |
| L = L' = P(OMe) ₃ | –0,03 ₄ | 0,92 | – | |

- [1] G. Huttner, J. Schneider, H.-D. Müller, G. Mohr, J. v. Seyerl und L. Wohlfahrt, *Angew. Chem.* **91**, 82 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 76 (1979).
[2] P. Chini, G. Longoni und V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 285 (1976).
[3] A. J. Carty, S. A. McLaughlin und N. J. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **204**, C 27 (1981).

- [4] a) G. Huttner und J. Schneider, in Vorbereitung;
b) G. Huttner und A. Frank, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1161 (1976);
c) G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **191**, 161 (1980);
d) G. Huttner, G. Mohr und A. Frank, *Angew. Chem.* **88**, 719 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 687 (1976);

- e) J. Schneider, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.* **115**, 989 (1982).
- [5] R. J. Haines, C. R. Nolte, R. Greatrex und N. N. Greenwood, *J. Organomet. Chem.* **26**, C 45 (1971).
- [6] J. Knight und M. J. Mays, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 654.
- [7] M. W. Lindauer, H. W. Spiess und R. K. Sheline, *Inorg. Chem.* **9**, 1694 (1970).
- [8] T. Zimler, A. Vizi-Orosz und L. Marcó, *Trans. Met. Chem.* **2**, 97 (1977).
- [9] L. S. Chia, W. R. Cullen, J. R. Sams und J. E. H. Ward, *Can. J. Chem.* **51**, 3223 (1973).
- [10] G. M. Bodner, M. P. May und L. E. McKinney, *Inorg. Chem.* **19**, 1951 (1980).