

HYDRIDO-SILYL-KOMPLEXE

VI *. ELEKTRONISCHE UND STERISCHE EINFLÜSSE VON PHOSPHIN-LIGANDEN AUF DIE AKTIVIERUNGS-PARAMETER DER REDUKTIVEN ELIMINIERUNG VON DIPHENYLSILAN AUS $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ -KOMPLEXEN

G. KRAFT, C. KALBAS und U. SCHUBERT*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 20. Dezember 1984)

Summary

The photochemical reaction of diphenylsilane or diethylsilane with $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{Mn}$ gives the hydrido silyl complexes of the type $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Mn}(\text{H})\text{SiHR}'_2$ containing Mn–H–Si three-centre bonds ($\text{R}' = \text{Ph}$: $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$, PBu_3^n , PPh_3 , $\text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$, PMe_2Ph ; $\text{R}' = \text{Et}$: $\text{PR}_3 = \text{PBu}_3^n$, PPh_3). Activation parameters for the reductive elimination of diphenylsilane were determined for most of the diphenylsilyl complexes. Activation enthalpy increases with increasing electron density at the manganese atom, but decreases with increasing bulkiness of the phosphine ligand.

Zusammenfassung

Durch photochemische Umsetzung von Diphenylsilan oder Diethylsilan mit $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{Mn}$ lassen sich Hydrido-Silyl-Komplexe des Typs $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Mn}(\text{H})\text{SiHR}'_2$ mit Mn–H–Si Dreizentrenbindung darstellen ($\text{R}' = \text{Ph}$: $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$, PBu_3^n , PPh_3 , $\text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$, PMe_2Ph ; $\text{R}' = \text{Et}$: $\text{PR}_3 = \text{PBu}_3^n$, PPh_3). Von den meisten der Diphenylsilyl-Komplexe wurden die Aktivierungs-Parameter für die reduktive Eliminierung von Diphenylsilan bestimmt. Die Aktivierungs-Enthalpie wächst mit zunehmender Elektronendichte am Mangan-Atom, wird aber durch zunehmende Sperrigkeit des Phosphin-Liganden verringert.

* V. Mitteilung siehe Ref. 1.

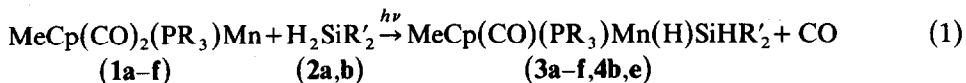
Hydrido-Silyl-Komplexe, also Komplexe, die gleichzeitig einen Hydrid- und einen Silyl-Liganden enthalten, sind wichtige Zwischenstufen bei metallkatalysierten Hydrosilylierungs-Reaktionen. Es wurde schon frühzeitig postuliert [2], dass die oxidative Addition der Si-H-Bindung an das Übergangsmetall über einen Dreizentren-Übergangszustand erfolgt. Stabile, d.h. unter Normalbedingungen isolierbare Hydrido-Silyl-Komplexe sind als Modellsysteme für die im Katalyse-Zyklus durchlaufenen Zwischenstufen meist wenig geeignet, da sie keine Informationen über den Übergangszustand liefern können. Im Gegensatz dazu deuten eine Vielzahl chemischer, spektroskopischer und struktureller Befunde [3] darauf hin, dass in Komplexen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) die Bindung zwischen Mangan, Wasserstoff und Silicium als Mn-H-Si Dreizentren-Bindung aufgefasst werden muss. Es scheint, als sei in diesen Fällen die oxidative Addition des Silans an das Übergangsmetall nicht vollständig abgelaufen. Diese Mangan-Komplexe können daher als "eingefrorene" Zustände entlang des Reaktionsweges der oxidativen Addition betrachtet werden und sollten daher als Modell-Systeme für Hydrosilylierungs-Reaktionen besonders gut geeignet sein.

Die thermische Stabilität von Komplexen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ wird durch die Tendenz zur reduktiven Eliminierung des Silans, HSiR_3 , bestimmt. Hart-Davis und Graham zeigten [4], dass dabei, in Analogie zu anderen Systemen [5], die Dissoziation des Silans vom Metall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Sie fanden ferner, dass die thermische Stabilität der Hydrido-Silyl-Komplexe abnimmt, d.h. die reduktive Eliminierung des Silans leichter erfolgt, wenn die Elektronegativität der Substituenten am Silicium erniedrigt wird. Ursache dafür ist nach unserer Ansicht hauptsächlich eine Schwächung der Mn-Si-Wechselwirkung im Rahmen der Mn-H-Si-Dreizentren-Bindung, also ein Übergang von einer geschlosseneren zu einer offeneren Dreizentrenbindung [1,6].

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über erste Untersuchungen zu der Frage, wie sich die Tendenz zur reduktiven Eliminierung des Silans (d.h. die thermische Stabilität der Komplexe) durch elektronische und sterische Veränderungen des Metallkomplex-Fragmentes beeinflussen lässt. Wir haben dazu eine Reihe phosphin-substituierter Derivate hergestellt und die Aktivierungs-Parameter der Silan-Abspaltung aus diesen Komplexen in Abhängigkeit von der Basizität und Grösse des Phosphin-Liganden untersucht.

Darstellung der Komplexe

Phosphin-substituierte Komplexe Cp- bzw. $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}'_3$ ($\text{MeCp} = \eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$) lassen sich nicht durch Reaktion von $(\text{Me})\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}'_3$ mit Phosphinen darstellen, da dabei nicht CO/ PR_3 -Austausch, sondern reduktive Eliminierung von HSiR'_3 erfolgt. Durch photochemische Umsetzung von $\text{MeCp}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{Mn}$ (1) mit H_2SiPh_2 (2a) konnten wir jedoch eine Reihe der gewünschten Komplexe 3 in meist guten Ausbeuten erhalten. Die Verwendung eines Diorganylsilans, H_2SiR_2 , hatte ausschliesslich spektroskopische Gründe; die Reaktion lässt sich mit Triorganylsilanen, HSiR_3 , ebenso durchführen.



Zeit über mehrere Halbwertszeiten bestätigte die 1. Ordnung für die Eliminierungsreaktion. Die gleiche Reaktions-Ordnung war auch bei der Eliminierung von Triphenylsilan aus $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiPh}_3$ beobachtet worden [4].

Bei den übrigen von uns untersuchten Komplexen wurde c_0 nicht mehr, PR'_3 nur

TABELLE 1

GESCHWINDIGKEITS-KONSTANTEN (k) DER KOMPLEXE $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ (**5**) UND $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ (**3a–e**) BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN (Umsetzung mit PBu_3^n in Di-n-butylether; Mittelwerte von k aus mehreren Messungen pro Temperatur)

Komplex	Temp. (°C)	k ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	Komplex	Temp. (°C)	k ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	Komplex	Temp. (°C)	k ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)
5	29.0	1.59	3a	41.5	0.910	3b	42.0	0.516
	35.0	3.38		49.0	2.44		50.0	1.60
	37.0	4.62		57.0	6.47		59.3	5.71
	40.0	7.09		60.0	9.19		62.3	8.65
	50.0	2.60						
3c	44.4	0.644	3d	71.0	0.399	3e	59.3	0.326
	54.9	3.03		81.0	1.46		69.9	1.45
	59.0	5.30		86.2	3.10		75.0	2.96
	64.0	11.0		88.5	4.54		81.0	6.07
				89.0	4.25			

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITS-KONSTANTEN (k) VON **3b** IN DI-n-BUTYLETHER BEI 59.3°C (a) BEI VERSCHIEDENEN ANFANGS-KONZENTRATIONEN VON **3b** UND 10-FACHEM ÜBERSCHUSS AN PBu_3^n UND (b) BEI KONSTANTER AUSGANGS-KONZENTRATION AN **3a** UND EINEM 10-FACHEN ÜBERSCHUSS AN VERSCHIEDENEN PHOSPHINEN BZW. PHOSPHITEN (PR'_3)

a)	c_0 (mmol/l)	k ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	b)	PR'_3	k ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)
	10.0	5.72		PPh_3	5.74
	22.2	5.70		PBu_3^n	5.65
	30.1	5.69		$\text{P}(\text{OEt})_3$	5.71
	39.5	5.74		PPr_3^i	5.69
				PMe_3	5.75

TABELLE 3

^{31}P -NMR- UND IR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{P}'\text{R}'_3)\text{Mn}$ (**6**)

R	R'	$\delta(\text{P})^a$ (ppm)	$\delta(\text{P}')$ (ppm)	$J(\text{PP}')$ (Hz)	$\nu(\text{CO})^b$ (cm^{-1})
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	94.3(s)		–	1831
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	Bu ⁿ	97.5(d)	57.3(d)	34.2	1832
Ph	Ph	93.3(s)		–	1832
Ph	Bu ⁿ	98.2(d)	58.0(d)	34.0	1831
Ph	OE _t	97.6(d)	203.4(d)	74.4	1852
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	Bu ⁿ	95.4(d)	58.9(d)	34.0	1832
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	92.9(s)		–	1831
Me	Bu ⁿ	45.3(d)	68.9(d)	39.0	1830
Me	Me	47.1(s)		–	1830
Bu ⁿ	Bu ⁿ	73.8(s)		–	1828

^a In CDCl₃ (bei R = R' = Ph und *p*-MeC₆H₄: C₆D₆); ext. H₃PO₄. ^b In Di-n-butylether.

noch gelegentlich variiert. Die Annahme einer gleichen Reaktions-Ordnung für alle Komplexe ist aber sicher zulässig, zumal bei allen Komplexen $\ln(c/c_0)$ gegen T über mindestens drei, meist vier bis fünf Halbwertszeiten linear verlief. Das Phosphin PR'_3 wurde so gewählt, dass eine möglichst gute Trennung der $\nu(\text{CO})$ -Banden von Edukt **3** bzw. **5** und Produkt **6** erreicht wurde. In zwei Fällen wurden die Bisphosphin-Komplexe **6** isoliert ($\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ und $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$), in den übrigen Fällen erfolgte IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopische Identifizierung (Tabelle 3). Dabei wurde bei den gemischt-substituierten Komplexen (**6**, $\text{R} \neq \text{R}'$) teilweiser PR_3/PR'_3 -Austausch unter Bildung der Komplexe $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\text{Mn}$ und $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PR}'_3)_2\text{Mn}$ beobachtet. Dieser Austausch hat aber keinen Einfluss auf den geschwindigkeits-bestimmenden Reaktionsschritt der Silan-Eliminierung: Da die Geschwindigkeits-Konstante von der Art des Phosphins bzw. Phosphites unabhängig ist, muss der PR_3 -Austausch nach Abspaltung des Silans erfolgen.

Aus der zeitlichen Abnahme der Edukt-Konzentration wurden nach bekannten Verfahren [11] die Geschwindigkeits-Konstanten k der Eliminierung von H_2SiPh_2 für die einzelnen Temperaturen bestimmt, daraus die Aktivierungs-Enthalpien ($\Delta H^\ddagger$) und -Entropien ($\Delta S^\ddagger$) (Tab. 4).

Diskussion der Ergebnisse

Die für $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ (**5**) ermittelten Aktivierungs-Parameter stimmen gut mit denen für $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiPh}_3$ [**4**] überein. Wir gehen davon aus, dass die von Hart-Davis und Graham [**4**] gefundenen mechanistischen Details der reduktiven Eliminierung auch für die phosphin-substituierten Komplexe **3** zutreffen und haben uns deshalb auf die Bestimmung der Aktivierungs-Parameter unter Reaktionsbedingungen pseudo-erster Ordnung beschränkt.

Die in Tab. 4 wiedergegebenen $\Delta H^\ddagger$ -Werte zeigen als erstes, dass das Silan in den Komplexen $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ mit steigendem σ -Donor/ π -Acceptor-Verhältnis von L fester an das Metall gebunden ist. Der Vergleich der Komplex-Paare **5** und **3a** bzw. **3d** und **3e** (Tab. 4) zeigt aber, dass $\Delta H^\ddagger$ auch von sterischen Faktoren beeinflusst wird: In **5** und **3a** ist $\Delta H^\ddagger$ gleich gross, obwohl $\text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$ basischer ist als CO. Der grössere Raumbedarf von $\text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$ führt offensichtlich zu einer Erniedrigung von $\Delta H^\ddagger$, die den $\Delta H^\ddagger$ -Gewinn aufgrund der elektronischen Eigenschaften des Phosphins gerade kompensiert. Beim PBu_3 -substituierten Komplex **3e** erfolgt die Silan-Eliminierung mit einer geringeren Aktivierungs-Enthalpie als beim PMe_3 -substituierten Komplex **3d**, obwohl PBu_3 etwas basischer ist als PMe_3 . Auch hier ist offensichtlich, dass die Komplexe mit zunehmender Sperrigkeit des Phosphins destabilisiert werden.

In den Komplexen **3a–c** wurde der Einfluss sterischer Effekte auf $\Delta H^\ddagger$ durch Verwendung von Triarylphosphinen mit verschiedenen Substituenten in der *para*-Stellung der Phenylringe ausgeschaltet. *para*-Substituenten verändern zwar die elektronischen, nicht aber die sterischen Eigenschaften der Phosphine. Die Vergrösserung von $\Delta H^\ddagger$ von **3a** nach **3c** korreliert annähernd mit dem elektronischen Parameter χ [8,12] des jeweiligen Phosphin-Liganden, also mit der durch den jeweiligen *para*-Substituenten bewirkten Erhöhung der Elektronendichte am Phosphor- bzw. Mangan-Atom (s.Tab.4).

Dass Phosphin-Substituenten kinetische Parameter von Metallkomplex-Reaktionen sowohl durch elektronische, als auch durch sterische Effekte beeinflussen

TABELLE 4

REAKTIONSGESCHWINDIGKEITEN (k), HALBWERTZEITEN ($t_{1/2}$), FREIE AKTIVIERUNGS-ENTHALPIEN ($\Delta G^\ddagger$) (k , $t_{1/2}$, $\Delta G^\ddagger$ bei 59.3°C), AKTIVIERUNGS-ENTHALPIEN ($\Delta H^\ddagger$) UND AKTIVIERUNGS-ENTROPIEN ($\Delta S^\ddagger$) DER KOMPLEXE $\text{MeCp(CO)(L)Mn(H)SiHPh}_2$ (θ = Tolman'scher Kegelwinkel, χ = elektronischer Parameter des Phosphins [8,12])

L	$\chi(\text{cm}^{-1})$	$\theta(^{\circ})$	$k(\text{s}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{min})$	$\Delta G^\ddagger(\text{kJ/Mol})$	$\Delta H^\ddagger(\text{kJ/Mol})$	$\Delta S^\ddagger(\text{J/Mol K})$
CO	(5)	~ 95	8.0×10^{-3}	1.4	95.2 ± 1.1	106.4 ± 0.5	34 ± 2
$\text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$	(3a)	145	8.5×10^{-4}	13.6	101 ± 10	106 ± 5	14 ± 16
PPh_3	(3b)	145	5.7×10^{-4}	20.2	103 ± 4	119 ± 2	48 ± 6
$\text{P}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$	(3c)	145	5.6×10^{-4}	20.7	103 ± 4	123 ± 2	61 ± 7
PMe_3	(3d)	118	6.9×10^{-6}	1674.3	115 ± 8	139 ± 4	72 ± 13
PBu_3	(3e)	132	3.3×10^{-5}	350.1	110 ± 2	130 ± 1	60 ± 4

können, ist an anderen Beispielen aus der Literatur bekannt (s. z.B. [8,12]). Die im Falle der Hydrido-Silyl-Komplexe **3** und **5** durch sperrige Phosphine verursachte Verringerung der $\Delta H^\ddagger$ -Differenz ist auf Destabilisierung des Grundzustandes durch sterische Wechselwirkung des Phosphins mit anderen Liganden (besonders dem Cp-Liganden und dem SiHPh_2 -Rest) und/oder Verringerung dieser Wechselwirkung im Übergangszustand zurückzuführen. Eine unter den gegebenen Umständen günstige Kombination sterischer und elektronischer Faktoren ist beim PMe_3 -substituierten Komplex **3d** gegeben, in dem durch das hohe σ -Donor/ π -Acceptor-Verhältnis des relativ kleinen PMe_3 -Liganden die Elektronendichte am Metall soweit erhöht wird, dass eine sehr feste Bindung des Silans erreicht wird, ohne dass sterische Faktoren dem entscheidend entgegenwirken.

Im Zusammenhang mit den eingangs erwähnten Vorstellungen zur Bindung zwischen Mangan, Wasserstoff und Silicium in $\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ -Komplexen glauben wir, dass die oxidative Addition des Silans in Komplexen mit hohem $\Delta H^\ddagger$ weiter fortgeschritten ist als in solchen mit niedrigerem $\Delta H^\ddagger$. Diese Interpretation scheint auch durch den Gang der $\Delta S^\ddagger$ -Werte bei den Triarylphosphin-substituierten Komplexen **3a–c** gestützt zu werden: Geht man davon aus, dass die drei Komplexe so ähnlich sind, dass sie sowohl im Grund- als auch im Übergangszustand ähnlich solvatisiert sind, dann könnte die deutliche Zunahme der Aktivierungs-Entropie von **3a** nach **3c** darauf zurückzuführen sein, dass im $\text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$ -substituierten Komplex **3a** der Grundzustand dem Übergangszustand (mit nur schwacher Bindung zwischen dem Metallkomplex-Fragment und H_2SiPh_2 [4,6]) ähnlicher ist als in **3c**. Da bei **3a** weniger Energie zum Bindungsbruch benötigt wird als bei **3c**, durch die grössere Ähnlichkeit zwischen Grund- und Übergangszustand aber auch weniger Entropie gewonnen wird, resultieren für die Komplexe **3a–c** bei 59.3°C etwa gleiche freie Aktivierungs-Enthalpien ($\Delta G^\ddagger$) bzw. Geschwindigkeits-Konstanten (k) (s.Tab.4).

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter N_2 als Schutzgas durchgeführt, die Lösungsmittel nach üblichen Methoden getrocknet und von Sauerstoff befreit.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Komplexe 3 und 4

250 ml einer Lösung des jeweiligen Komplexes $\text{MeCp}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{Mn}$ (**1**) [13] und der doppelten Menge des Silans $\text{H}_2\text{SiR}'_2$ (**2**) wurden in einer Duranglas-Apparatur bei 0°C mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Tauchlampe TQ 150 der Firma Quarzlampen GmbH, Hanau) bestrahlt. Ansatzgrößen, Lösungsmittel und Bestrahlungsdauer s.Tab.5. Während der Bestrahlung färbt sich die Reaktionslösung meist orange bis braun, CO entweicht und teilweise fallen Zersetzungsprodukte aus. Der Fortschritt der Reaktion wird IR-spektroskopisch anhand der $\nu(\text{CO})$ -Banden verfolgt. Nach beendeter Bestrahlung wird von unlöslichen Zersetzungsprodukten abfiltriert und die Reaktionslösung eingeeengt. Art der Reinigung der Produkte **3** bzw. **4**, Ausbeuten, Schmelzpunkte (**3a–d** sind gelbe bis orange Feststoffe; **3ef**, **4b,e** sind gelbe bis orange Öle), Analysenwerte und die $\nu(\text{CO})$ -Bande s.Tab.5. Die wichtigsten NMR-spektroskopischen Daten sind in Tab. 6 wiedergegeben (^{29}Si -NMR-Daten s. Ref. 7). In den Massenspektren wird M^+ im allgemeinen nicht beobachtet (nur bei **3d**); höchstes beobachtbares Fragment ist $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Mn}^+$.

TABELLE 5
EXPERIMENTELLE DETAILS ZUR DARSTELLUNG DER KOMPLEXE $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiHR}'_2$ (3.4)

Komplex	Ansatzgröße (mmol 1)	Bestrahlungs- dauer (h)	Lösungs- mittel	Reinigung	Ausbeute (%)	Fp. (°C) (Zers.)	Elementaranalyse ^c			$\nu(\text{CO})$ ^b (cm^{-1})
							C	H	Mn	
3a	0.8 (1a)	4	a	c	33	117	62.63 (62.42)	4.61 (4.39)		1884
3b [10]	10.0 (1b)	5	b	d	49	115	72.13 (73.00)	5.09 (5.63)	10.2 (9.0)	1887
3c	1.2 (1c)	7	a	d	43	110	74.14 (73.83)	6.43 (6.20)		1880
3d	5.3 (1d)	8	b	d	45	91	62.76 (62.55)	6.67 (6.63)	12.5 (13.0)	1883
3e	5.0 (1e)	10	a	d	49	Öl	67.78 (67.92)	8.74 (8.46)	9.3 (10.0)	1877
3f	2.3 (1f)	20	a	d	35	Öl				1879
4b	3.5 (1b)	5	a	c	15	Öl	68.12 (67.95)	7.57 (6.69)	10.72 (10.99)	1882
4e	5.0 (1e)	12	a	d	25	Öl	61.54 (61.03)	10.73 (10.24)	12.14 (12.04)	1870

^a Petrolether/Diethylether (10/1). ^b Hexan. ^c Mehrfaches Umkristallisieren aus Pentan bei -25°C . ^d Säulenchromatographie an Kieselgel (Woelm, mesh 63–200); Pentan/Benzen (100/1, bei 3e: 4/1), Säule 30×1 cm. ^e Berechnete Werte in Klammern. ^f Nur spektroskopisch identifiziert.

TABELLE 6

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN 3 UND 4 (rel. TMS bzw. 85% Phosphorsäure); δ (ppm), J (Hz). Lösungsmittel: ¹H-NMR: 3a: Toluol-*d*₈, 3b,d: Aceton-*d*₆, übrige: Benzen-*d*₆; ³¹P-NMR: 3a,b,e: Aceton-*d*₆, übrige: Benzen-*d*₆

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$	$\delta(\text{Mn}-\text{H})$	$\delta(\text{Si}-\text{H})$	$J(\text{HMnSiH})$	$J(\text{PMnH})$	$J(\text{PMnSiH})$	$\delta(\text{P})$
3a	3.7(m,br)	−11.4(dd)	6.4(dd)	5.4	57.6	2.0	92.6
3b	4.3(m,br)	−11.1(dd)	6.3(dd)	5.0	57.0	2.0	91.6
3c	4.0(m,br)	−10.9(dd)	6.4(dd)	5.4	57.6	2.0	90.0
3d	3.9(m,br)	−12.0(dd)	6.4(dd)	5.2	63.2	2.6	49.6
3e	4.1(m,br)	−11.8(dd)	6.3(dd)	6.4	58.2	2.2	72.1
3f	4.0(m,br)	−11.7(dd)	6.6(dd)	5.6	61.2	2.5	60.7
4b	4.0(m,br)	−11.8(dd)	5.1(dd)	< 0.5	57.6	< 0.5	
4e	4.1(m,br)	−12.6(dd)	5.2(dd)	1.4	58.8	< 0.5	

Kinetische Untersuchungen

Alle Reaktionen wurden in mit Serumkappen verschlossenen Schlenkrohren unter Lichtausschluss im Thermostaten durchgeführt. Die jeweilige Temperatur wurde auf $\pm 0.1^\circ\text{C}$ eingehalten. In definierten Zeitabständen wurden mit N₂ gespülten Einwegspritzen Proben aus der Reaktionslösung entnommen und die Abnahme der Konzentration der Komplexe 3 relativ zur Anfangskonzentration anhand der CO-Streckschwingung im IR-Spektrum gemessen. Als Lösungsmittel wurde wegen seiner guten Lösungs-Eigenschaften und seines hohen Siedepunktes Di-n-butylether verwendet. Bei jeder Temperatur wurden mindestens 10 Proben entnommen; jede Messung wurde mehrmals wiederholt. Die Anfangskonzentration der Komplexe 3 betrug 10–40 mmol/l Lösungsmittel. Durch Zugabe eines 10-fachen Überschusses an Phosphin wurden die Reaktionsbedingungen pseudo-erster Ordnung erfüllt.

Zur Überprüfung der Reaktionsordnung nach der Halbwertszeit-Methode wurden die Anfangs-Konzentrationen um das 2- bis 3-fache variiert.

Die Aktivierungsparameter wurden aus den bei mindestens vier verschiedenen Temperaturen (Differenz zwischen höchster und tiefster Temperatur mindestens 20°C) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Die Aktivierungs-Enthalpien wurden aus dem negativen Gradienten der Auftragung von $\log(k/T)$ gegen $1/T$ erhalten, daraus unter Verwendung der Eyring'schen Gleichung die Aktivierungs-Entropie.

Darstellung der Komplexe $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\text{Mn}$ (6) durch Umsetzung von 3 mit überschüssigem Phosphin

600 mg (1 mmol) 3b und 259 mg (1 mmol) PPh₃ werden in 30 ml Di-n-butylether gelöst und 4 h bei 60°C gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung verfärbt sich dabei von hellgelb nach orangerot. Die klare Reaktionslösung wird am Hochvak. zur Trockene eingeeengt und der ölige Rückstand mit 100 ml Petrolether aufgenommen. Durch Umkristallisieren bei -25°C erhält man 667 mg (98%) $\text{MeCp}(\text{CO})\text{Mn}(\text{PPh}_3)_2$ in Form orangeroter Nadeln. Fp. 114°C .

Gef.: C, 75.50; H, 5.85. $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{MnOP}_2$ (686.7) ber.: C, 75.21; H, 5.43%. In gleicher Weise wurden durch Umsetzung von 500 mg (0.7 mmol) 3a mit einer äquimolaren Menge an $\text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$ bei 50°C 607 mg (97%) $\text{MeCp}(\text{CO})[\text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3]$ erhalten.

$\text{ClC}_6\text{H}_4)_3]_2$ in Form orangeroter Nadeln erhalten. Fp. 119°C (Zers.).

Gef.: C, 57.53; H, 3.88. $\text{C}_{43}\text{H}_{31}\text{Cl}_6\text{MnOP}_2$ (893.3) ber.: C, 57.82; H, 3.50%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. W. Buchner für die Aufnahme der ^{31}P -NMR Spektren und Herrn Dr. H. Fischer, Technische Universität München, für wertvolle Diskussionen.

Literatur

- 1 U. Schubert, G. Kraft und E. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem., 519 (1984) 96.
- 2 J.F. Harrod, D.F.R. Gilson und R. Charles, Can. J. Chem., 47 (1969) 2205.
- 3 Die wichtigsten Argumente wurden in der Einleitung zu folgender Arbeit zusammengefasst: F. Carré, E. Colomer, R.J.P. Corriu und A. Vioux, Organometallics, 3 (1984) 1272.
- 4 A.J. Hart-Davis und W.A.G. Graham, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 4388.
- 5 J.F. Harrod und C.A. Smith, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 2699.
- 6 U. Schubert, K. Ackermann, G. Kraft und B. Wörle, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1488.
- 7 U. Schubert, G. Kraft und C. Kalbas, Trans. Met. Chem., 9 (1984) 161.
- 8 C.A. Tolman, Chem. Rev., 77 (1977) 313.
- 9 U. Schubert und B. Wörle, Inorg. Synth., eingereicht.
- 10 B. Wörle, Dissertation, Technische Universität München, 1983.
- 11 A.A. Frost und R.G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim, 1964.
- 12 H. Schenkluhn, W. Scheidt, B. Weimann und M. Zähres, Angew. Chem., 91 (1979) 429; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18 (1979) 401.
- 13 Darstellung der Komplexe analog: W. Strohmeier, Angew. Chem., 96 (1964) 873; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 3 (1964) 730.