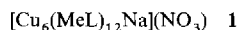


# Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität einer Metallakrone mit sechs Kupferatomen\*\*

Alexander J. Blake, Robert O. Gould, Craig M. Grant,  
Paul E. Y. Milne, David Reed und  
Richard E. P. Winpenny\*

Seit ihrer Entdeckung vor mehr als zwanzig Jahren<sup>[1]</sup> werden Kronenether in allen Bereichen der Chemie häufig eingesetzt. Nicht so lange zurück liegt das Auftreten einer verwandten Verbindungsklasse, der „Metallakronen“<sup>[12]</sup>, bei der das Kohlenstoffrückgrat des makrocyclischen Liganden durch metallhaltige Einheiten ersetzt ist. Wir haben kürzlich das Kation von **1**, ein neues potentiell Mitglied dieser noch wenig erschlosse-



nen Verbindungsklasse, vorgestellt. Dieses Kation ist ein sechskerniger Kupferkomplex von 2-Hydroxy-6-methylpyridin ( $\text{MeLH}$ )<sup>[13]</sup>, der in der Mitte seines von sechs Kupferatomen gebildeten Hohlraums ein  $\text{Na}^+$ -Ion beherbergt. Bevor wir dieses Kation zur Metallakrone erklärten, mußten unserer Meinung nach zwei Bedingungen erfüllt sein. Erstens sollten Struktur im Festkörper und Struktur in Lösung dieselbe sein und zweitens sollte sich das Natrium-Ion im Zentrum von **1** durch ein anderes Metall-Ion ersetzen lassen, ohne daß damit tiefgreifende Strukturänderungen verbunden wären. Wir stellen nun die Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen von **1** in Lösung vor, die zeigen, daß die Struktur im wesentlichen unverändert bleibt. Darüber hinaus läßt sich Natrium durch Kupfer oder Magnesium ersetzen, woraus sich weitere neuartige Reaktionen ergeben.

**1** entsteht bei der Reaktion zwischen festem Kaliumsalz von  $\text{MeLH}$  und festem Kupfernitrat-hydrat und wird aus Ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisiert. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[13]</sup> (Struktur des Kations von **1** ist identisch mit der des Kations von **2**, lediglich das zentrale Kupferatom  $\text{Cu}(1)$  wurde durch ein Natriumatom ersetzt) ergab, daß sich im Zentrum des Hohlraums ein  $\text{Na}^+$ -Ion befindet, obwohl in den Reaktanten offensichtlich kein Natrium vorhanden war<sup>[14]</sup>. Dies wurde zusätzlich durch massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt, wie das Auftreten eines Peaks für das Ion  $[\text{Cu}_6(\text{MeL})_{12}\text{Na}]^+$  im Massenspektrum zeigt. Bemerkenswerterweise erscheinen weitere intensitätsstarke Peaks für die Na-haltigen Fragment-Ionen  $[\text{Cu}_4(\text{MeL})_8\text{Na}]^+$ ,  $[\text{Cu}_3(\text{MeL})_6\text{Na}]^+$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{MeL})_4\text{Na}]^+$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{MeL})_3\text{Na}]^+$  sowie  $[\text{Cu}(\text{MeL})_2\text{Na}]^+$ ; entsprechende Peaks, die auf eine glatte Abspaltung von Natrium aus **1** hindeuten, fehlen.

<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen, daß die Struktur des Kations von **1** in Lösung weitestgehend erhalten bleibt. Acht paramagnetisch verschobene Resonanzsignale zeigen, daß zwei Arten magnetisch inäquivalenter Liganden vorhanden sind. Sechs Signale mit der relativen Intensität eins stammen von den aromatischen Protonen und erscheinen bei tiefem Feld; zwei Signale mit der relativen Intensität drei stammen von den Methylprotonen und erscheinen bei hohem Feld. Das <sup>23</sup>Na-NMR-Spektrum von **1** weist ein einziges Signal bei  $\delta = -165.2$  mit einer Linienbreite von einigen Hundert Hertz

auf. Normalerweise erstreckt sich die chemische Verschiebung des <sup>23</sup>Na-Kerns nur über einen ziemlich schmalen Bereich<sup>[5]</sup>; diese Verschiebung ist also ein deutlicher Hinweis auf den Einfluß der paramagnetischen Kupferzentren. Darüber hinaus ist die Linienbreite des Signals in Einklang damit, daß sich der Quadrupolkern <sup>23</sup>Na immer noch in einer hochsymmetrischen Umgebung befindet. Sowohl <sup>1</sup>H- als auch <sup>23</sup>Na-NMR-Spektrum deuten also darauf hin, daß **1** in Lösung dieselbe Struktur hat wie im Kristall.

Die Reaktion von **1** mit festem Lanthannitrat führt zu einem höchst ungewöhnlichen  $\text{La}_8\text{Cu}_{12}$ -Komplex<sup>[13]</sup>, und wir haben daher ähnliche Umsetzungen von **1** mit einer ganzen Reihe von Metallnitraten untersucht. Versetzt man eine Lösung von **1** in Dichlormethan mit festem Bleinitrat und läßt diese Mischung zehn Wochen bei 3 °C reagieren, so wird die Lösung immer dunkler. Nicht umgesetztes Bleinitrat wurde anschließend durch Filtration entfernt, und nach Zugabe von Diethylether wuchsen aus dem Filtrat tief dunkelgrüne Kristalle. Wie die Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> ergab, hatte sich eine Verbindung der Formel **2** gebildet (Abb. 1). Das Kation von **2** ist nahezu identisch



mit dem von **1**, außer daß, wie bereits eingangs erwähnt, anstelle des Natrium-Ions nun ein Kupfer-Ion vorhanden ist. Die Metal-

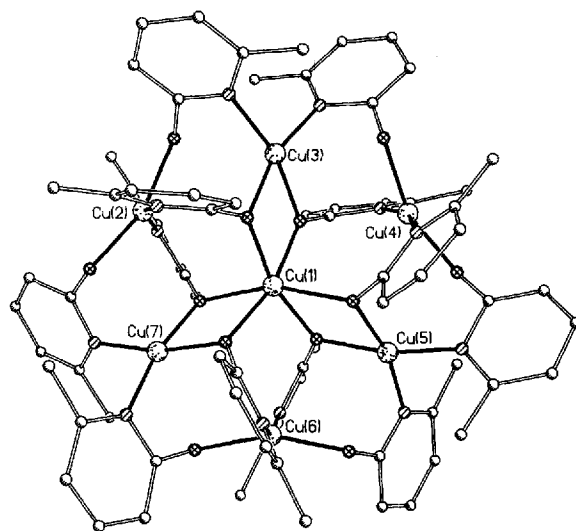


Abb. 1. Struktur des  $\text{Cu}_7$ -Kations von **2**. Bereiche der Bindungslängen [Å], geschätzte Standardabweichung 0.014 Å: Cu-N 1.963–2.036, Cu(1)-O 1.994–2.210, andere Cu-O-Abstände 1.913–2.003

laktone enthält sechs in Form eines sechsstrahligen Sterns angeordnete Kupferatome. Jedes ist vierfach koordiniert, wobei im Falle von Cu(2), Cu(4) und Cu(6) je zwei O- und N-Donorzentren der  $\text{MeL}$ -Einheiten *trans*-ständig sind, während im Falle von Cu(3), Cu(5) und Cu(7) dieselben Sätze von Donorzentren *cis*-ständig sind. Die *cis*-ständigen Sauerstoffatome spannen den Hohlraum auf, in dem sich das siebte Kupferatom befindet. Die oktaedrische Koordinationssphäre des Kupferzentrums ist trigonal-prismatisch verzerrt. Diese Verzerrung hat ihre Ursache im spitzen Winkel von 74° zwischen jedem Paar von Sauerstoffatomen, die die peripheren Kupferatome überbrücken. Dies führt zu einer Rotation um eine dreizählige Achse des Moleküls, so daß das obere und das untere Dreieck im „trigonalen Prisma“ im Schnitt um 41° und nicht um 60° wie in einem Oktaeder

[\*] Dr. R. E. P. Winpenny, Dr. A. J. Blake, Dr. R. O. Gould, C. M. Grant,  
P. E. Y. Milne, Dr. D. Reed  
Department of Chemistry  
The University of Edinburgh  
West Mains Road, GB-Edinburgh EH9 3JJ (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 31/650-4743

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council gefördert.

oder um  $0^\circ$  wie in einem idealen trigonalen Prisma gegeneinander verdreht sind.

$[\text{Pb}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ , das Anion von **2**, ist unseres Wissens ebenfalls neu.  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ <sup>[7]</sup> mit einem  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Zentrum weist ein regelmäßiges, auf einem Dodekaeder basierendes Koordinationspolyeder auf. In unserem Falle enthält das Anion  $\text{Pb}^{\text{II}}$ , und das Koordinationspolyeder ist sehr unregelmäßig. Das Massenspektrum von **2** zeigt einen Peak für das Kation  $[\text{Cu}_6(\text{MeL})_{12}\text{Cu}]^+$ , und ein ähnliches Fragmentierungsmuster wie im Spektrum von **1** tritt auf, es scheint also wieder das zentrale Metallatom im Komplex zu verbleiben. Auch erscheinen Peaks, die höheren Massen als der des Molekülpeaks entsprechen, was in Einklang mit der Addition von Molekülfragmenten an das Anion  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  ist. In Lösung ist **2** instabil, wie  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen<sup>[8]</sup>.

Nach der Umsetzung von **1** mit festem Magnesiumnitrat wurde zum größten Teil unverändertes **1** wiedergewonnen. Daneben entstand jedoch noch eine sehr geringe Zahl von Kristallen, die von einem helleren Grün waren und die sich für eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> eigneten. Die kristallographische Untersuchung ergab die neue Dimetallverbindung **3** (Abb. 2). Die drei



Kupferatome haben dieselbe räumliche Verteilung wie eine entsprechende Einheit in den Kationen von **1** und **2**; die Struktur von **3** ähnelt also den halbierten Kationen. Das Koordinations-

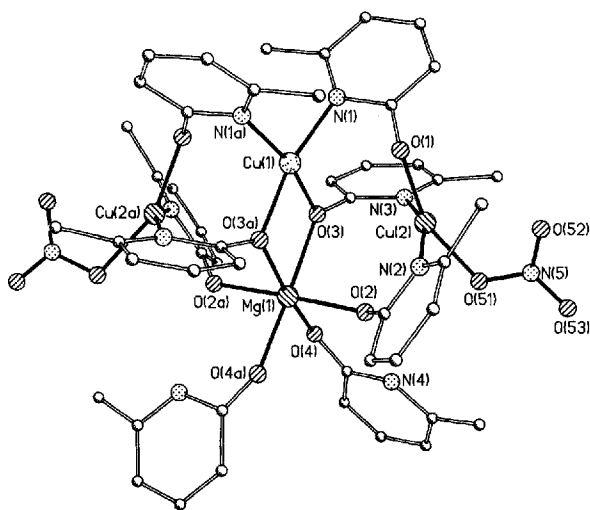


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall. Eine zweizählige kristallographische Achse verläuft durch Cu(1) und Mg(1). Bindungslängen [Å], geschätzte Standardabweichung 0.03 Å: Cu(1)-N(1) 2.001, Cu(1)-O(3) 1.985, Cu(2)-O(1) 1.936, Cu(2)-N(2) 1.998, Cu(2)-N(3) 2.015, Cu(2)-O(51) 2.020, Mg(1)-O(2) 2.042, Mg(1)-O(3) 2.132, Mg(1)-O(4) 2.064; Bindungswinkel  $^\circ$ ], geschätzte Standardabweichung 0.13 $^\circ$ : N(1)-Cu(1)-N(1A) 95.75, N(1)-Cu(1)-O(3) 93.86, N(1)-Cu(1)-O(3a) 166.56, O(3)-Cu(1)-O(3a) 78.34, O(1)-Cu(2)-N(2) 91.72, O(1)-Cu(2)-N(3) 93.07, O(1)-Cu(2)-O(51) 157.41, N(2)-Cu(2)-N(3) 159.08, N(2)-Cu(2)-O(51) 90.35, N(3)-Cu(2)-O(51) 92.97, O(2)-Mg(1)-O(2a) 178.28, O(2)-Mg(1)-O(3) 87.77, O(2)-Mg(1)-O(3a) 93.63, O(2)-Mg(1)-O(4) 89.52, O(2)-Mg(1)-O(4a) 89.28, O(3)-Mg(1)-O(3a) 72.05, O(3)-Mg(1)-O(4) 89.28, O(3)-Mg(1)-O(4a) 89.52, O(4)-Mg(1)-O(4a) 89.52.

polyeder des Magnesiums kommt einem Oktaeder näher als die Koordinationspolyeder der Zentralatome in **1** und **2**; lediglich ein Winkel [O(3)-Mg(1)-O(3a) 72.05(11) $^\circ$ ] weicht drastisch vom erwarteten Wert ab. Wie bereits im Falle des Kations von **2** ist dies der spitze Winkel zwischen den beiden  $\mu_2$ -O-Atomen, die hier Cu(1) und Mg(1) verbrücken. Die regelmäßige Koordinationssphäre spiegelt die geometrischen Anforderungen des Me-

tallatoms wider, und dies erklärt vielleicht, warum **3** nur in so geringem Umfang gebildet wird und warum das Mg-Atom sich nicht im Zentrum des Makrocyclus befindet; die bevorzugte Koordinationssphäre eines  $\text{Mg}^{2+}$ -Ions und die konformative Unbeweglichkeit der Metallakrone lassen sich nicht in Übereinstimmung bringen, im Gegensatz zu Metall-Ionen wie  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cu}^{2+}$ , die verzerrte Koordinationssphären tolerieren. Unter den angegebenen Bedingungen reagiert **1** mit keinem anderen Salz eines Hauptgruppenmetalls.

Mehrere Aspekte dieser Umsetzungen sind noch unklar, z.B. warum bei Zugabe von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  zu **1** das Salz **2** entsteht. Offensichtlich ist es nicht einfach ein Austausch von  $\text{Na}^+$  gegen  $\text{Cu}^{2+}$ , da die Cu-Ionen anderen Metallakronen entstammen müssen. Dies legt nahe, daß **1** durch Bleinitrat vollständig aufgebrochen wird. Da in diesem Fall paramagnetische Verbindungen entstehen, ist es nicht möglich, diese Reaktion NMR-spektroskopisch genauer zu untersuchen.

### Experimentelles

**1:** Kupfernitrathydrat (6.9 mmol) und MeLK (3.4 mmol) wurden gut durchmischt. Die resultierende grüne Paste wurde mit Dichlormethan (20 mL) extrahiert, und nach langsamem Eindiffundieren von Ether wurden aus dieser Lösung dunkelgrüne würfelförmige Kristalle erhalten. Ausbeute nach einem Monat: 19%. Mit MeLNa bildete sich ein hellgrünes Pulver; die Ausbeute an **1** konnte auf diese Weise nicht gesteigert werden.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 40.8, 40.4, 29.0, 22.0, 21.3, 18.3 (jeweils Singulett, je 1H), -6.9, -13.8 (jeweils Singulett, je 3H). Daneben traten noch weitere Signale auf, die vom freien Liganden und vom Lösungsmittel stammen.  $^{23}\text{Na}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -165.2 (s). FAB-MS:  $m/z$ : 1704  $[\text{Cu}_6(\text{MeL})_{12}\text{Na}]^+$ , 1141  $[\text{Cu}_4(\text{MeL})_8\text{Na}]^+$ , 862  $[\text{Cu}_3(\text{MeL})_6\text{Na}]^+$ , 581  $[\text{Cu}_2(\text{MeL})_4\text{Na}]^+$ , 473  $[\text{Cu}_2(\text{MeL})_3\text{Na}]^+$ , 302  $[\text{Cu}(\text{MeL})_2\text{Na}]^+$ , 131  $[(\text{MeL})\text{Na}]^+$ .

**2:**  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (2.8 mmol) wurde zu einer Lösung von **1** (0.06 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 mL) gegeben, und die Reaktionsmischung wurde bei 3 $^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Im Verlauf von zehn Wochen änderte sich die Farbe der Mischung von grün nach tief dunkelgrün, und ein gelber Niederschlag hatte sich neben bereits vorhandenem, festen  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  gebildet. Die Lösung wurde über Celite abfiltriert, und das gleiche Volumen Ether wurde zum Filtrat gegeben. 4–7 mm lange Kristalle von **2** bildeten sich im Verlauf eines Tages. Ausbeute 12% (bezogen auf **1**). Langsames Eindiffundieren von Ether über die Gasphase ergab eher ein dunkelgrünes Öl als kristallines Material. FAB-MS:  $m/z$ : 2133  $[\{\text{Cu}_6(\text{MeL})_{12}\text{Cu}\}\text{Pb}(\text{NO}_3)_3]^+$ , 2070  $[\{\text{Cu}_6(\text{MeL})_{12}\text{Cu}\}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]^+$ , 2007  $[\{\text{Cu}_6(\text{MeL})_{12}\text{Cu}\}\text{Pb}(\text{NO}_3)]^+$ , 1805  $[\{\text{Cu}_6(\text{MeL})_{12}\text{Cu}\}(\text{NO}_3)]^+$ , 1742  $[\text{Cu}_6(\text{MeL})_{12}\text{Cu}]^+$ , 1181  $[\text{Cu}_4(\text{MeL})_8\text{Cu}]^+$ , 1075  $[\text{Cu}_4(\text{MeL})_7\text{Cu}]^+$ , 1010  $[\text{Cu}_3(\text{MeL})_6\text{Cu}]^+$ , 900  $[\text{Cu}_3(\text{MeL})_5\text{Cu}]^+$ , 794  $[\text{Cu}_3(\text{MeL})_4\text{Cu}]^+$ .

**3:**  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2 mmol) wurde zu einer Lösung von **1** (0.07 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 mL) gegeben und die Reaktionsmischung bei 3 $^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Nach acht Wochen wurde filtriert, und man ließ Ether in das grüne Filtrat eindiffundieren. Dies ergab hauptsächlich dunkelgrüne Kristalle von **1** sowie eine sehr geringe Zahl hellgrüner Kristalle von **3**. Ausbeute: 5%.

Eingegangen am 26. Juli,  
veränderte Fassung am 6. September 1993 [Z 6236]

- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495; C. J. Pedersen, *ibid.* **1967**, *89*, 7017.
- [2] M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7258; M. S. Lah, M. L. Kirk, W. Hatfield, V. L. Pecoraro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1606; M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 878; M. S. Lah, B. R. Gibney, D. L. Tierney, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5857.
- [3] A. J. Blake, R. O. Gould, P. E. Y. Milne, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1453.
- [4] Die Atomabsorptionsanalyse von MeLK ergab einen beträchtlichen Anteil an Natrium (ca. 2%) als Verunreinigung. Dies ist in Einklang mit der Ausbeute an **1**, die 19% beträgt (theoretische Ausbeute, bezogen auf ein Na-Atom pro zwölf MeL-Moleküle, 24%).
- [5]  $^{23}\text{Na}$ -NMR-Verschiebungen liegen in gebräuchlichen Lösungsmitteln zwischen  $\delta$  = +5 und  $\delta$  = -15: J. J. Dechter, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 285.
- [6] Kristalldaten für  $\text{C}_{72}\text{H}_{72}\text{Cu}_3\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{Pb}_2$ : monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a$  = 12.698(3),  $b$  = 23.800(9),  $c$  = 29.895(4) Å,  $\beta$  = 100.267(11) $^\circ$ ,  $V$  = 8890 Å<sup>3</sup>,  $M$  = 2197,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.642 g cm<sup>-3</sup>,  $T$  = 150 K,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 3.62 mm<sup>-1</sup>. Kristalldaten für  $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{Cu}_3\text{MgN}_{10}\text{O}_{14}$  **3**: monoklin,  $C2/c$ ,  $a$  = 18.2394(12),  $b$  = 14.4374(8),  $c$  = 20.7395(12) Å,  $\beta$  = 99.553(5) $^\circ$ ,  $V$  = 5386 Å<sup>3</sup>,  $M$  = 1204,  $Z$  = 4 (das Molekül liegt auf einer zweizähligen Drehachse),  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.485 g cm<sup>-3</sup>,  $T$  = 293 K,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 1.26 mm<sup>-1</sup>. Datensammlung auf einem Stoe-Stadi-4-Diffraktome-

ter,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan, Profilanpassung nach Absorptionskorrektur mit  $\psi$ -Scans. Im Falle von **2** wurde der Kristall mit einer Tieftemperaturvorrichtung von Oxford Cryosystems gekühlt (J. Cosier, A. M. Glazer, *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, *19*, 105). Beide Strukturen wurden mit Schweratommethoden gelöst; alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. **2** wurde auf der Basis von  $F^2$  mit SHELXL-92 verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXL-92, Gamma Test Version, Universität Göttingen, 1993) bis  $wR2 = 0.2236$  für 8581 unabhängige Reflexe ( $2\theta \leq 45^\circ$ ) [ $R1 = 0.0895$  für 6036 beobachtete Reflexe,  $F_o > 4\sigma(F)$ ]. **3** wurde auf der Basis von  $F$  mit SHELX-76 verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Refinement, University of Cambridge, 1976) bis  $R = 0.0369$  ( $R_w = 0.0409$ ) für 2534 beobachtete Reflexe ( $2\theta \leq 45^\circ$ ,  $F_o > 4\sigma(F)$ ). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[7] C. D. Garner, P. Sutton, S. C. Wallwork, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1949.

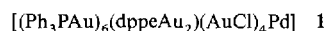
[8] In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  erscheinen zusätzlich zu einer großen Zahl paramagnetisch verschobener Signale, von denen acht **1** zugeordnet werden können, intensitätsstarke Signale von MeLH. In  $\text{CDCl}_3$  treten sehr starke Signale von MeLH auf sowie die acht Signale von **1**; diese sind sehr schwach.

## **$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6(\text{dppeAu}_2)(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ , ein ikosaedrischer $\text{Au}_{12}$ -Cluster mit zentralem Pd-Atom \*\***

Martin Laupp und Joachim Strähle \*

Die Photolyse von  $[\text{Ph}_3\text{PAuN}_3]$  führt unter reduktiver Eliminierung der Azidogruppe zur Bildung von homometallischen Goldclustern<sup>[1, 2]</sup>. In Gegenwart von Metallcarbonylen entstehen Heterodimetallcluster  $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_x\text{M}(\text{CO})_y]^{n+}$  ( $n = 0, 1, 2$ ). Die Zusammensetzung der Cluster wird dabei vom Elektronenbedarf des Übergangsmetalls M bestimmt, das eine stabile Edelgaslektronenkonfiguration anstrebt. Dieser sehr einfache Zugang zu neuen Clustern hat uns veranlaßt, die Photolyse-reaktion auch auf andere Azidokomplexe zu übertragen. Während die Photolyse von  $\text{Ag}^+$ - und  $\text{Cu}^+$ -Komplexen nicht zur Bildung stabiler Cluster führt, konnten wir mit dem Azidoplatin(II)-Komplex  $[(\text{dppe})\text{Pt}(\text{N}_3)_2]$  ( $\text{dppe} = 1,2$ -Bis(diphenylphosphino)ethan) und  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  den Cluster  $[(\text{dppe})\text{PtCo}_2(\text{CO})_7]$  darstellen und aus  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PAuN}_3]$  und  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  den Cluster  $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6(\text{AuCl})_3\text{Pt}(\text{CO})]$  erhalten<sup>[3]</sup>. In letzterem bilden die neun Goldatome ein Gerüst, das als Ikosaeder, dem eine Dreiecksfläche fehlt, beschrieben werden kann. Das Platinatom befindet sich im Zentrum des unvollständigen Ikosaeders und weist mit seinem CO-Liganden auf die Mitte der fehlenden Ikosaederfläche.

Da nur sehr wenige Gold-Palladium-Cluster bekannt sind, haben wir die analoge Cophotolyse auch mit  $[\text{Ph}_3\text{PAuN}_3]$  und dem Azidopalladiumkomplex  $[(\text{dppe})\text{Pd}(\text{N}_3)_2]$  durchgeführt und erhielten dabei den Cluster **1**, bei dem die zwölf Goldatome



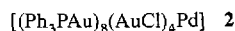
ein vollständiges Ikosaeder bilden, in dessen Zentrum ein Palladiumatom eingebaut ist. Die Anwesenheit eines Palladiumatoms geht eindeutig aus der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse sowie dem Massenspektrum des Clusters hervor.

[\*] Prof. Dr. J. Strähle, Dipl.-Chem. M. Laupp  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen  
Telefax: Int. + 7071/29-2436

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Firma Degussa, Wolfgang, danken wir für die Überlassung von Tetrachlorogoldsäure.

Die Strukturverfeinerung<sup>[4]</sup> zeigt außerdem, daß sich das Pd-Atom im Clusterzentrum befindet.

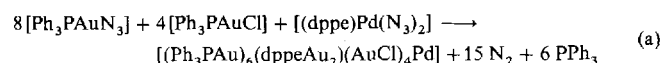
Eine vermutlich analoge Struktur wie **1** hat auch das Photolyseprodukt **2** von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PAuN}_3]$  und  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ . Zwar liegt von **2** noch keine Kristallstrukturanalyse vor, doch ergibt sich die Zusammensetzung dieses Clusters aus dem Massenspektrum.



Bisher war nur ein Cluster mit einem vollständigen  $\text{Au}_{12}$ -Ikosaeder mit Zentralatom bekannt, der Homometall-Goldcluster  $[(\text{PhMe}_2\text{PAu})_{10}(\text{AuCl})_2\text{Au}]^{3+}$ <sup>[5]</sup>. In diesem Cluster ist das Ikosaederzentrum von einem Au-Atom besetzt. Wir stellen nun die isoelektronischen Cluster **1** und **2** vor, die erstmals ein Heteroatom im Zentrum enthalten.

Die von Pignolet et al.<sup>[6, 7]</sup> dargestellten Gold-Palladium-Cluster weisen  $\text{Au}_6\text{Pd}$ - und  $\text{Au}_8\text{Pd}$ -Gerüste auf. Die Kristallstrukturanalysen zeigen, daß in  $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8\text{Pd}]^{2+}$ <sup>[6]</sup> die acht Goldatome eine vom Pd-Atom zentrierte, kronenförmige Struktur bilden, während in  $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8\text{Pd}(\text{CO})]^{2+}$  und  $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6(\text{MeO})_3\text{PAu}]_2\text{Pd}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}^{2+}$  die acht Au-Atome als hemisphärisches Ikosaederfragment angeordnet sind<sup>[7]</sup>.

Bei der photolytischen Synthese von **1** [Gl. (a)] wird zunächst eine Mischung aus  $[\text{Ph}_3\text{PAuN}_3]$  und  $[(\text{dppe})\text{Pd}(\text{N}_3)_2]$  mit einer



Quecksilberdampf-Hochdrucklampe 2 h bestrahlt. Nach Zugabe von  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  wird die Bestrahlung noch 1 h fortgesetzt. **1** wird nach der chromatographischen Auftrennung des Photolyseprodukts in ca. 15% Ausbeute als tiefrote, säulenförmige Kristalle isoliert, die außerhalb der Mutterlauge rasch verwittern.

Bemerkenswert ist, daß beim Clusteraufbau aus den einkernigen Einheiten der Diphosphanligand auf die Goldatome übertragen wird, obwohl die Synthese von **2** zeigt, daß der Diphosphanligand zur Stabilisierung des Clusters nicht erforderlich ist.

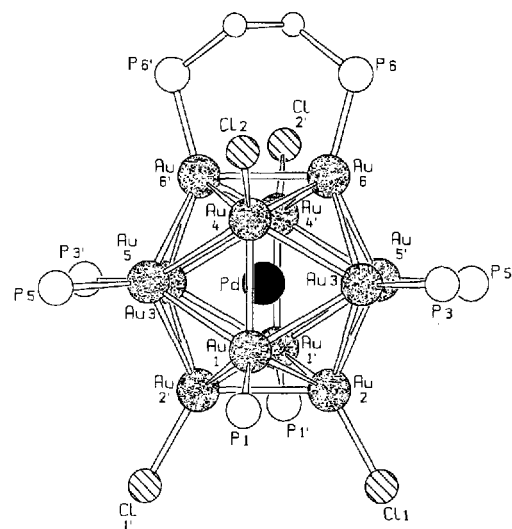


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall [12] (von den Phosphanliganden wurden nur die P-Atome, im Falle von dppe zusätzlich die Ethylenbrücke gezeichnet). Wichtige Atomabstände [pm]: Au1-Au2 285.4(2), Au1-Au2' 287.3(1), Au1-Au3 289.7(2), Au1-Au4 288.9(2), Au1-Au5 291.4(1), Au2-Au2' 289.9(2), Au2-Au3 288.2(2), Au2-Au5' 293.5(2), Au3-Au4 290.2(2), Au3-Au5 290.5(1), Au3-Au6 287.4(2), Au4-Au5 287.8(1), Au4-Au6 292.0(1), Au5-Au6' 287.8(2), Pd-Au1 272.2(2), Pd-Au2 274.0(4), Pd-Au3 276.7(1), Pd-Au4 275.2(2), Pd-Au5 276.7(2), Pd-Au6 273.5(3), Au-P<sub>dppe</sub> 229.0(8)–230.5(7), Au6-P<sub>dppe</sub> 227.9(9), Au2-Cl1 237.5(7), Au4-Cl2 239.2(9).