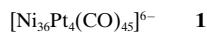


**Neue Ni-Pt-Carbonylcluster, bei denen ein Pt-Tetraeder in einem unvollständigen Ni-Tetraeder eingeschlossen ist:
[Ni₃₆Pt₄(CO)₄₅]⁶⁻ und [Ni₃₇Pt₄(CO)₄₆]⁶⁻****

Francesco Demartin, Cristina Femoni,
M. Carmela Iapalucci, Giuliano Longoni* und
Piero Macchi

Bislang kennt man nur einige wenige strukturell charakterisierte Carbonylmetallcluster, die mehr als 30 Metallatome enthalten. [1-3] Vielkernige Metallcluster liefern brauchbare Modelle für experimentelle^[4] und theoretische^[5] Untersuchungen des Metallisierungsprozesses. Wir haben z.B. festgestellt, daß sich Carbonylcluster, die hochverknüpfte Metallatome enthalten (Koordinationszahlen 12 und 13), wie eine Elektronensenke verhalten; so haben [H_{6-n}Ni₃₈C₆(CO)₄₂]ⁿ⁻ ($n=5, 6$)^[3b] und [Ni₃₂C₆(CO)₃₆]⁶⁻^[3d] eine ungewöhnlich vielfältige Neigung zu Redoxreaktionen,^[6] wobei bis zu sechs verschiedene Oxidationszustände durchlaufen werden.^[7] Ferner zeigt die fast konstante Trennung der Potentiale ihrer aufeinanderfolgenden elektrochemisch reversiblen Redoxpaare um 0.3 V, daß keine gut definierte HOMO-LUMO-Lücke vorliegt.^[7] Diese Entdeckung veranlaßte uns, andere Carbonylmetallcluster zu synthetisieren, die verschiedene interstitielle Metallatome enthalten, um den Metallisierungsprozeß besser zu verstehen.

Wir beschreiben hier die Synthese und strukturelle Charakterisierung der Hexaanionen **1** und **2**, die chemisch und strukturell verwandt sind mit den zuvor beschriebenen Clustern [H_{6-n}Ni₃₈Pt₆(CO)₄₈]ⁿ⁻ ($n=4, 5, 6$)^[5a]. Bei diesen ist ein Pt₆-Oktaeder vollständig von einem v₃-Ni₃₈-Oktaeder^[8] eingeschlossen; die vorliegenden Cluster kann man sich so vorstellen, als seien sie durch Einschluß eines Pt₄-Tetraeders in einem unvollständigen v₅-Ni-Tetraeder entstanden.



Die Reaktion von [NMe₄]₂[Ni₆(CO)₁₂] mit K₂[PtCl₄] im Verhältnis 2.5:1 in Acetonitril unter Stickstoff lieferte die Clusteranionen **1** und **2**. Die erhaltene braune Mischung wurde durch aufeinanderfolgende Extraktionen mit THF ([Ni₉(CO)₁₈]²⁻, [HNi₉Pt₃(CO)₂₁]³⁻),^[9, 10] Aceton ([H₂Ni₃₈Pt₆(CO)₄₈]⁴⁻), Propionitri ([Ni₉Pt₃(CO)₂₁]⁴⁻, [HNi₃₈Pt₆(CO)₄₈]⁵⁻) und Acetonitril ([Ni₃₆Pt₄(CO)₄₅]⁶⁻, [Ni₃₇Pt₄(CO)₄₆]⁶⁻) abgetrennt.

[*] Prof. G. Longoni, Dr. C. Femoni, Dr. M. C. Iapalucci

Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica
viale Risorgimento 4, I-40136 Bologna (Italien)
Fax: (+39) 51-6443690
E-mail: longoni@m.sci.unibo.it

Prof. F. Demartin, Dr. P. Macchi

Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochemica Inorganica
via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)
Fax: (+39) 2-70635288
E-mail: demartin@csmtbo.mi.cnr.it

[**] Diese Arbeit wurde vom MURST und der Universität Bologna durch das Projekt „Sintesi, modelli e caratterizzazione per materiali funzionali“ unterstützt.

(CO)₄₆]⁶⁻) aufgetrennt. IR-spektroskopisch sind die Hexaanionen **1** und **2** nicht unterscheidbar. Ihre [NMe₄]⁺-Salze cokristallisieren beim Überschichten der Acetonitrillösung mit Diisopropylether. Aus dem [NMe₄]⁺-Salz wurden weitere quartäre Ammonium- und Phosphoniumsalze durch Metathese mit ihren Halogeniden in DMSO, Ausfällen mit Wasser und Kristallisation aus Acetonitril und Diisopropylether hergestellt. Das IR-Spektrum des [NMe₃CH₂Ph]⁺-Salzes der Mischung aus **1** und **2** enthält in Acetonitril intensive Peaks für die Carbonylgruppen bei 2003 und 1856 cm⁻¹. Im ¹H-NMR-Spektrum ([D₃]Acetonitril, 25 °C) registriert man im Bereich $\delta = \pm 50$ nur Signale, die dem [NMe₃CH₂Ph]⁺-Ion und den Lösungsmitteln zugeordnet werden können.

Die asymmetrische Einheit der cokristallisierten Mischung aus [NMe₃CH₂Ph]-**1** und [NMe₃CH₂Ph]-**2** besteht aus einem Anion (**1** oder **2**) auf einer kristallographischen C₃-Achse mit einem mittleren Besetzungs faktor von 0.5, zwei [NMe₃CH₂Ph]⁺-Ionen auf allgemeinen Lagen und einem fehlgeordneten, auf einer kristallographischen C₃-Achse lokalisierten 2-Propanolmolekül.^[11] Das Metallgrundgerüst in **1** läßt sich von einem v₅-Ni₅₆-Tetraeder ableiten (Abbildung 1, oben), indem man die vier interstitiellen Ni-Atome durch Pt-Atome ersetzt und die 16 Ni-Atome entfernt, die zu einem Satz von drei Kanten mit gemeinsamer Ecke gehören (Abbildung 1, unten).

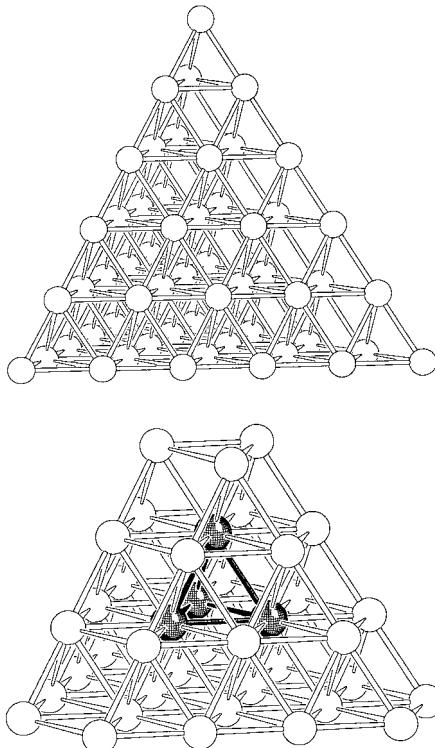


Abbildung 1. Das v₅-Ni₅₆-Tetraeder (oben) und das davon abgeleitete idealisierte Ni₃₆Pt₄-Gerüst von **1** (unten).

In Abbildung 2 ist oben die experimentell ermittelte Struktur von **1** zu sehen. Die Abweichungen des Gerüsts vom Modell (Abbildung 1, unten) beruhen auf einer Drehung um die C₃-Achse und einer Wölbung der Grundfläche des äußeren Ni₃₆-Polyeders. Diese Verzerrungen verringern die Energie des Moleküls durch die Zunahme der Zahl der Ni-Ni-

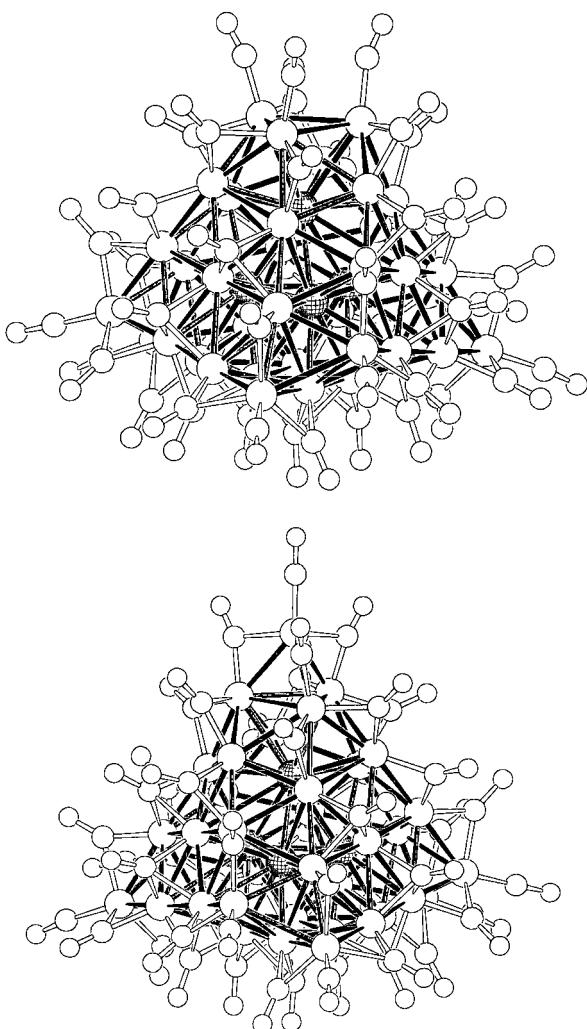


Abbildung 2. Strukturen von $[Ni_{36}Pt_4(CO)_9(\mu\text{-CO})_{24}(\mu_3\text{-CO})_{12}]^{6-}$ (oben) und $[Ni_{37}Pt_4(CO)_7(\mu\text{-CO})_{27}(\mu_3\text{-CO})_{12}]^{6-}$ (unten). Metall-Metall-Abstände [\AA]: Pt-Pt 2.709(1)–2.733(1), Pt-Ni 2.536(2)–2.776(2), Ni-Ni 2.421(2)–2.782(2).

Wechselwirkungen (105 Ni-Ni-Abstände in dem in Abbildung 2 gezeigten Bereich und 102 im Modell), stellen dem sperrigeren, eingeschlossenen Pt₄-Tetraeder einen besseren Platz zur Verfügung und minimieren abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Carbonylgruppen. Die Carbonylgruppen lassen sich einteilen in 9 terminale, 24 kantenverbrückende und 12 flächenverbrückende Liganden.

Die Struktur von $[Ni_{37}Pt_4(CO)_7(\mu\text{-CO})_{27}(\mu_3\text{-CO})_{12}]^{6-}$ **2** (Abbildung 2, unten) erhält man durch Überdachen der Dreiecksfläche, die aus der „abgeschnittenen“ Spitze des in Abbildung 2 oben gezeigten Polyeders gebildet wird, mit einer Ni(CO)-Einheit und durch Neigen dreier zuvor terminaler Carbonylgruppen in kantenverbrückende Positionen. Die Addition von Ni(CO)-Fragmenten an Cluster verändert nicht die Zahl ihrer Gerüstelektronenpaare, und oft sind anschließende Additionen (oder „Subtraktionen“) dieser Einheit möglich.^[3b-d, 15] Der kürzlich beschriebene Cluster $[H_{12}Pd_{28}Pt_{13}(CO)_{27}(PMe_3)(PPh_3)_{12}]^{[3b]}$ weist genauso viele Metallatome wie **2** auf und enthält in analoger Weise ein vollständig eingeschlossenes Pt₄-Tetraeder. Die beiden Cluster sind allerdings weder isoelektronisch noch isostrukturell.

Die Mischung aus **1** und **2** wird durch CO bei Atmosphärendruck leicht zu $[Ni_9Pt_3(CO)_{21}]^{4-}$ abgebaut, wohingegen ihre Oxidation mit $K_2[PtCl_4]$ $[H_{6-n}Ni_{38}Pt_6(CO)_{48}]^{n-}$ -Derivate liefert. Diese Reaktionen sind wahrscheinlich der Ursprung der meisten bei der Synthese von **1** und **2** beobachteten Nebenprodukte. Erste Experimente weisen aber darauf hin, daß die Clusteranionen **1** und **2** unbeschadet mehrere Reduktionsschritte überstehen können. Tatsächlich werden sie, wie die IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion ergab, durch Natrium/Naphthalin in DMF über mindestens drei getrennte Stufen reduziert und können mit Tropyliumtetrafluoroborat quantitativ reoxidiert werden. Derzeit untersuchen wir mit elektrochemischen Methoden das Verhalten der Clusteranionen **1**, **2** sowie $[H_{6-n}Ni_{38}Pt_6(CO)_{48}]^{n-}$ als Elektronensenke und die Trennung ihrer Energieniveaus im Grenzorbitalbereich.

Experimentelles

1/2: Zu einer Lösung von 4.03 g (4.82 mmol) $[NMe_4]_6[Ni_6(CO)_{12}]$ in 60 mL Acetonitril wurden in einer kontinuierlich erneuerten Stickstoffatmosphäre unter Rühren über 6 h 0.80 g (1.96 mmol) $K_2[PtCl_4]$ gegeben. Man ließ noch 48 h röhren. Die erhaltene dunkelbraune Suspension wurde filtriert, das Filtrat zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde mit 40 mL Wasser, 60 mL THF, 40 mL Aceton und 60 mL Propionitrit gewaschen, danach in 40 mL Acetonitril aufgenommen und durch Überschichten mit 40 mL Diisopropylether ausgefällt. Man erhielt 610 mg (0.13 mmol, 26.5 % bezogen auf Pt) von cokristallisiertem $[NMe_4]\text{-1}$ und $[NMe_4]\text{-2}$ als schwarze Plättchen. Die Salze sind löslich in Acetonitril, DMF, DMSO und *N*-Methylpyrrolidon, wenig löslich in Aceton und unlöslich in THF, Alkoholen sowie unpolaren Lösungsmitteln. Elementaranalyse für $[NMe_4]_6[Ni_{36}Pt_4(CO)_{45}]$ und $[NMe_4]_6[Ni_{37}Pt_4(CO)_{46}]$ (1:1): ber.: Ni 46.16, Pt 16.81, C 17.97, H 1.55, N 1.81; gef.: Ni 45.87, Pt 16.52, C 18.08, H 1.63, N 1.70.

Die Metathese des $[NMe_4]$ -Salzes in DMSO-Lösung mit wässriger $[NMe_3CH_2Ph]Cl$ -Lösung liefert die entsprechende Mischung aus $[NMe_3CH_2Ph]\text{-1}$ und $[NMe_3CH_2Ph]\text{-2}$. Das Salz wurde mit Wasser ausgefällt, mit 2-Propanol gewaschen und aus Acetonitril/Diisopropylether kristallisiert. IR (CH_3CN): $\tilde{\nu}_{CO} = 2002$ (s), 1854 cm^{-1} (s); Elementaranalyse (1:1-Mischung): ber.: Ni 42.03, Pt 15.31, C 24.84, H 1.88, N 1.65; gef.: Ni 41.87, Pt 15.12, C 24.94, H 1.93, N 1.56.

Eingegangen am 18. September 1998 [Z12430]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 531–533

Stichwörter: Carbonylkomplexe • Cluster • Nickel • Platin • Strukturaufklärung

- [1] G. Longoni, M. C. Iapalucci in *Clusters and Colloids: From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, S. 91.
- [2] A. Ceriotti, R. Della Pergola, L. Garlaschelli in *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds, Vol. 18* (Hrsg.: L. J. de Jongh), Kluwer, Dordrecht, **1994**, S. 41.
- [3] a) $[HNi_{38}Pt_6(CO)_{48}]^{5-}$: A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 697; b) $[H_{6-n}Ni_{38}C_6(CO)_{42}]^{n-}$: A. Ceriotti, A. Fait, G. Longoni, G. Piro, F. Demartin, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8091; c) $[H_{6-n}Ni_{34}C_4(CO)_{38}]^{n-}$: A. Ceriotti, A. Fait, G. Longoni, G. Piro, L. Resconi, F. Demartin, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5370; d) $[Ni_{32}C_6(CO)_{36}]^{6-}$: F. Calderoni, F. Demartin, M. C. Iapalucci, G. Longoni, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2225; e) $[Pd_{38}(CO)_{28}(PEt_3)_{12}]$: E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Yu. L. Slovakhotov, Yu. T. Struchkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 218; f) $[Pd_{34}(CO)_{24}(PEt_3)_{12}]$: E. G. Mednikov, N. I. Kanteeva, Russ.

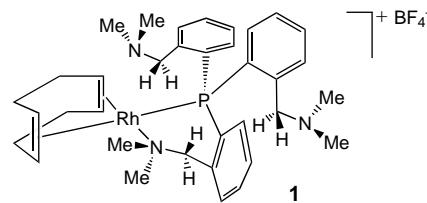
- Chem. Bull.* **1995**, *44*, 163; g) $[Ni_9Pd_{33}(CO)_{41}(PPh_3)_6]^{4-}$: M. Kawano, J. W. Bacon, C. F. Campana, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7869; h) $[H_{12}Pd_{28}Pt_{13}(CO)_{27}(PMc_3)(PPh_3)_{12}]$: J. M. Bemis, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4545.
- [4] J. M. van Ruitenbeek, D. A. van Leeuwen, L. J. de Jongh in *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds*, Vol. 18 (Hrsg.: L. J. de Jongh), Kluwer, Dordrecht, **1994**, S. 277.
- [5] N. Rösch, G. Pachchioni in *Clusters and Colloids: From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, S. 5.
- [6] P. Zanello in *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, Vol. 5 (Hrsg.: P. Zanello), Elsevier, Amsterdam, **1994**, S. 163.
- [7] F. Calderoni, F. Demartin, F. Fabrizi De Biani, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. Zanello, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [8] D. A. Nagaki, L. D. Lower, G. Longoni, P. Chini, L. F. Dahl, *Organometallics* **1986**, *5*, 1764.
- [9] A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, G. Piva, G. Piro, M. Sansoni, B. T. Heaton, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, C5.
- [10] B. K. Teo, H. Zhang, *J. Cluster Sci.* **1990**, *1*, 155.
- [11] Kristallstrukturanalyse von $0.5[NMe_3CH_2Ph]_6[Ni_{36}Pt_4(CO)_{45}] \cdot 0.5[NMe_3CH_2Ph]_6[Ni_3Pt_4(CO)_{46}] \cdot C_3H_8O$, hexagonal, Raumgruppe $P\bar{6}_3$ (Nr. 173), $a = 17.853(9)$ Å, $c = 27.127(13)$ Å, $V = 7488(6)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{ber} = 2.29$ g cm⁻³, Graphit-monochromatisierte Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu(Mo_Ka) = 82.5$ cm⁻¹. 86976 Reflexe mit $3^\circ < \theta < 29^\circ$ wurden bei 210 K auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor gemessen. Der Kristall (ca. $0.10 \times 0.15 \times 0.08$ mm³) wurde während der Datensammlung durch den kühenden N₂-Strom geschützt. LP- und Absorptionskorrekturen wurden ausgeführt (empirische Absorptionskorrektur mit SADABS,^[12] Transmissionsfaktoren im Bereich 0.61–1.00). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR97^[13]) und mit der Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methode (SHELX93^[14]) verfeinert (9209 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$). Allen Atomen der Anionen wurden anisotrope Verschiebungsparameter zugewiesen. Der abschließende R -Wert betrug 0.057 ($R_w = 0.128$). Max. $\Delta\rho = 2.2$ e Å⁻³ nahe den Pt-Atomen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102917“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] G. M. Sheldrick, SADABS, Universität Göttingen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *24*, 435.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELX93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1993**.
- [15] a) A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, M. Perego, M. Sansoni, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 117; b) A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, L. Resconi, M. Sansoni *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 181; c) A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, N. Masciocchi, G. Piro, L. Resconi, M. Sansoni *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1402; d) A. Ceriotti, G. Longoni, G. Piro, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, *New J. Chem.* **1988**, *12*, 501.

Ein Chelat mit Konformationsspeicherung?**

M. Aránzazu Alonso, Juan A. Casares, Pablo Espinet* und Katerina Soulantica

Durch die Fortschritte bei NMR-Techniken wurde es möglich, einige dynamische Phänomene auf molekularer Ebene genauer zu untersuchen. Ein interessantes Problem ist die verminderte Drehbarkeit um Einfachbindungen,^[1] insbesondere bei chiralen Molekülen. Wegen der Art ihrer Bewegungen wurden einige Molekülsysteme als Molekulare Motoren, Bremsen, Sperräder und dergleichen bezeichnet.^[2–5] Die Frage nach einer möglichen selektiven Ausrichtung dieser gehinderten Drehungen wird durch das Prinzip der mikroskopischen Umkehrbarkeit gelöst: Drehungen, die entartete Zustände ineinander umwandeln, können keine Vorzugsrichtung aufweisen.^[3, 6] Im folgenden Fall lassen sich dieser und andere verwandte grundlegende Aspekte anschaulich darstellen.

Die Komplexe $[Rh(\text{dien})\{\text{P}(\text{bzN})_3\}]BF_4$ (**1**; dien = 1,5-Cyclooctadien (cod), **2**; dien = Tetrafluorobenzobarren (tfb); bzN = 2-(Dimethylaminomethyl)phenyl) sind in Lösung quadratisch-planar, wobei der $\text{P}(\text{bzN})_3$ -Ligand als P,N-Chelat mit



zwei Aminoarmen fungiert. Der Chelatring weist eine Bootkonformation auf, die die Komplexe chiral (racemisch) macht.^[7] Die Racemisierung durch Inversion der Bootkonformation ist auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur langsam, wie dies im ¹H-COSY-NMR-Spektrum von **1** zu sehen ist (Abbildung 1). Die vier Olefinwasserstoffatome sind nichtäquivalent, die CH_2 -Gruppen geben drei AB-Systeme und die Methylgruppen vier Singulets (3:3:6:6), was zeigt, daß die beiden Methylgruppen am koordinierenden N-Atom nichtäquivalent, die beiden Methylgruppen an jedem der anderen beiden N-Atome infolge rascher Inversion der Aminogruppe äquivalent, diese beiden Seitengruppen aber nichtäquivalent sind.^[8] Die Koordinationsebene definiert zwei Halb-

[*] Prof. Dr. P. Espinet, M. A. Alonso, Dr. J. A. Casares, Dr. K. Soulantica
Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias
Universidad de Valladolid
E-47005 Valladolid (Spanien)
Fax: (+34) 983-423013
E-mail: espinet@qi.uva.es

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Spanien, Projekt PB96-0363) und der Junta de Castilla y León (Spanien, Projekt VA40/96) unterstützt. M.A.A. dankt für ein Stipendium der Dirección General de Enseñanza Superior (Spanien) und K.S. für Stipendien der Dirección General de Investigación Científica y Enseñanza Superior (Spanien, SB95-BOZ67791015) und der Kommission der Europäischen Union („Selective Processes and Catalysis Involving Small Molecules“ CHRX-CT93-0147).