

Kurzmitteilung / Short Communication

Heterometallische Zweikernkomplexe, I

Reaktive Zr(IV) – M(0)-Verbindungen (M = Cr, Mo, W) mit Diphenylphosphinocyclopentadienid-Brückenliganden

Wolfdieter A. Schenk* und Christine Labude

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 25. April 1989

Key Words: Binuclear complexes / Zirconium / Group VI metals

Heterometallic Binuclear Complexes, I. – Reactive Zr(IV)–M(0) Compounds (M = Cr, Mo, W) with Bridging Diphenylphosphinocyclopentadienide Ligands

Reaction of $ZrCl_2(C_5H_4PPh_2)_2$ (1) with labile complexes $M(CO)_3L_3$ (M = Cr, L = acetonitrile, M = Mo, W, L_3 = cycloheptatriene) gives the binuclear compounds $ZrCl(\mu-Cl)(\mu-C_5H_4PPh_2)_2M(CO)_3$ [M = Cr (2), Mo (3), W (4)]. The Cl bridge is readily cleaved by ligands such as CO, MeCN, or $P(OMe)_3$.

Trägergestützte Katalysatoren wie Rh–Zn/SiO₂ oder Rh/ZrO₂ besitzen aufgrund starker Metall–Träger-Wechselwirkungen eine hohe Selektivität für Oxoprodukte¹⁾. Heterometallische Zweikernkomplexe, die ein hartes Zentrum wie Ti(IV), Zr(IV) oder Nb(V) neben einem zweiten Metall in einer niederen Oxidationsstufe enthalten, gelten als molekulare Modelle solcher heterogener Katalysatoren²⁾. Die Diphenylphosphinocyclopentadienyl-Gruppe hat sich als Stützligand zur Verklammerung von Ti(IV) oder Zr(IV) mit den Elementen Cr, Mo^{3,4)}, Mn⁵⁾, Fe, Co⁶⁾ und Pt⁷⁾ besonders bewährt. In den zitierten Fällen sind aber beide Metallzentren so weit abgesättigt, daß eine Anlagerung zusätzlicher Liganden nicht ohne weiteres gelingt.

Wir berichten hier über Zr(IV)/M(0)-Komplexe (M = Cr, Mo, W), die zusätzlich zu zwei verklammernden $C_5H_4PPh_2$ -Liganden noch eine leicht zu öffnende Cl-Brücke enthalten und zeigen, daß diese Verbindungen schon bei Raumtemperatur rasch Lewis-Basen addieren. Setzt man $ZrCl_2(C_5H_4PPh_2)_2$ (1)⁴⁾ nach Gl. 1 mit reaktiven Tricarbonylmetall-Komplexen der 6. Nebengruppe um, dann beobachtet man für M = Cr, Mo einen raschen Farbumschlag, für M = W kann die Reaktion mit einer katalytischen Menge Cobaltocen beschleunigt werden⁸⁾. Die Produkte 2–4 fallen bei der Aufarbeitung als tiefviolette Kristallpulver an.

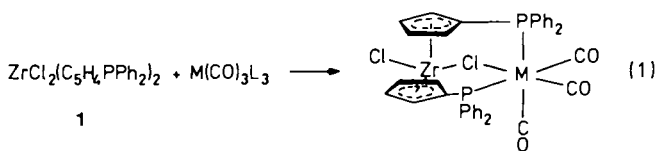
Zusammensetzung und Konstitution der neuen Verbindungen gehen aus Elementaranalysen, spektroskopischen Daten (Tab. 1) und Folgereaktionen hervor. Ein tieffeldverschobenes Singulett im ³¹P-NMR-Spektrum (mit ¹⁸³W-Satelliten bei 4) zeigt, daß beide Phosphor-Kerne in äquivalenten Positionen an das Metall(0)-Zentrum koordiniert sind. Die faciale Anordnung der drei CO-Liganden läßt sich aus den drei etwa gleich intensiven CO-Valenzschwingungsabsorptionen im Infrarotspektrum ableiten. Der bei $\tilde{\nu} = 310\text{ cm}^{-1}$ auftretenden Zr–Cl-Valenzschwingung von 1 entsprechen im Zweikernkomplex 3 zwei Banden bei $\tilde{\nu} = 320$ und 280 cm^{-1} , ein deutliches Indiz dafür, daß sich eines der beiden Chlor-Atome in einer Brückenposition befindet. Die tiefe Farbe der Verbindungen, die im übrigen auch bei Thiolat-verbrückten Zweikernkomplexen dieser Elemente beobachtet wird⁹⁾, rührt von einem M(0)→Zr(IV)-charge-transfer-Übergang her, der auf eine – sicherlich sehr schwache – Wechselwirkung zwischen beiden Metallzentren hindeutet.

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Zweikernkomplexe $ZrMCl_2(\mu-C_5H_4PPh_2)_2(CO)_3L$

M	L	$\tilde{\nu}(CO)^a)$ [cm ⁻¹]	$\delta(^{31}P)^b)$ (ppm)
2	Cr	1931 (s) 1850 (s) 1796 (s)	41.7
3	Mo	1937 (s) 1853 (s) 1826 (s)	25.1
4	W	1931 (s) 1840 (s) 1800 (s)	11.6 ^{c)}
8	Cr CO	2003 (m) 1920 (s) 1895 (s) 1880 (m)	51.8
9 ^{d)}	Mo CO	2015 (m) 1925 (s) 1908 (s) 1880 (m)	32.2
10	W CO	2016 (m) 1918 (s) 1896 (s) 1875 (m)	16.8
11	Mo P(OMe) ₃	1953 (s) 1873 (s) 1857 (s)	153.8 (t) ^{e)} 30.9 (d)
12	W P(OMe) ₃	1952 (s) 1870 (s) 1850 (s)	132.1 (t) ^{f,g)} 17.1 (d) ^{h)}

a) In Nujol. – b) In CH₂Cl₂/CD₂Cl₂. – c) ¹J(W–P) = 242 Hz. – d) Lit.⁴⁾; $\tilde{\nu}(CO) = 2022$ (m), 1930 (sh), 1910 (s) cm⁻¹ (CH₂Cl₂); $\delta = 30.9$ ppm. – e) ²J(P–P) = 35 Hz. – f) ²J(P–P) = 30 Hz. – g) ¹J(W–P) = 380 Hz. – h) ¹J(W–P) = 276 Hz.

Wie erwartet läßt sich die Chlor-Brücke leicht durch potentielle Liganden öffnen (Gl. 2). In Acetonitril lösen sich 2–4 mit einem sofortigen Farbumschlag nach gelb. Diese Reaktion ist reversibel, beim Abziehen des Lösungsmittels erhält man die Edukte 2–4 wieder zurück. CO hingegen wird irreversibel aufgenommen. Von den Tetracarbonylen 8–10 war 9 schon früher aus Tetracarbo-



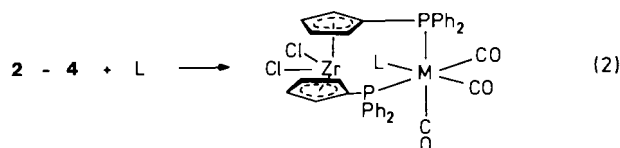
M = Cr, L = Acetonitril: 2

M = Mo, L₃ = Cycloheptatrien: 3

M = W, L₃ = Cycloheptatrien: 4

2 - 4

nyl(norbornadien)molybdän und **1** synthetisiert worden⁴⁾, auf diesem Wege ist auch **8** erhältlich (siehe Exp. Teil). Trimethylphosphit wird ebenfalls glatt addiert, die spektroskopischen Daten von **11** und **12** zeigen, daß auch bei dieser Reaktion die faciale Anordnung der drei CO-Gruppen am Metall(0)-Zentrum nicht verändert wird.



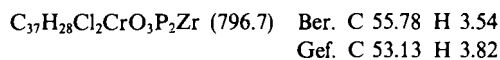
L	MeCN	CO	P(OMe) ₃	5 - 12
Cr	5	8		
Mo	6	9	11	
W	7	10	12	

Die hier mitgeteilten Ergebnisse demonstrieren einen Weg, kleine Substratmoleküle unter milden Bedingungen an heterometallische Zweikernkomplexe zu addieren. Zusammen mit der Möglichkeit, durch Halogenid-Abstraktion am Zirconium ein zweites Lewis-saures Zentrum zu erzeugen¹⁰⁾, eröffnet sich ein attraktiver Weg zur Aktivierung polarer Moleküle.

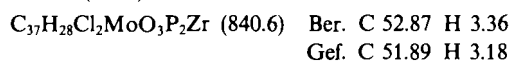
Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Stickstoff durchgeführt. — ³¹P-NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q, δ in ppm gegen H₃PO₄ (extern). — IR-Spektren: Perkin-Elmer 283.

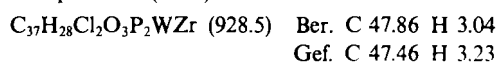
ZrCl(μ-Cl)(μ-C₅H₄PPh₂)₂Cr(CO)₃ (**2**): Eine Lösung von 0.33 g (0.50 mmol) **1**⁴⁾ in 5 ml THF wird bei 0°C mit 0.15 g (0.58 mmol) Cr(CO)₃(NCMe)₃ versetzt und bei dieser Temperatur 0.5 h gerührt. Danach engt man i. Vak. auf 2 ml ein und fällt das Produkt mit Hexan; Ausb. 0.28 g (70%) bräunlich-violettes Kristallpulver, Zers.-P. 180°C.



ZrCl(μ-Cl)(μ-C₅H₄PPh₂)₂Mo(CO)₃ (**3**): Eine Lösung von 1.25 g (1.89 mmol) **1**⁴⁾ in 7 ml Dichlormethan wird mit 0.52 g (1.91 mmol) Mo(CO)₃C₇H₈ versetzt, dabei tritt sofort eine Farbvertiefung ein, und bereits nach wenigen Minuten fallen tiefviolette Kristalle aus. Nach 0.5 h wird das Produkt durch Zugabe von 3 ml Hexan vollständig gefällt; Ausb. 1.37 g (86%) violettes Kristallpulver, Schmp. 195°C (Zers.).

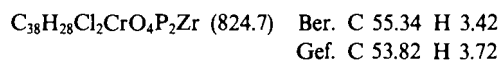


ZrCl(μ-Cl)(μ-C₅H₄PPh₂)₂W(CO)₃ (**4**): Eine Lösung von 0.54 g (0.82 mmol) **1**⁴⁾ und 0.30 g (0.83 mmol) W(CO)₃C₇H₈ in 8 ml Toluol wird mit einer Spatelspitze Cobaltocen versetzt und bei 20°C 1 h gerührt. Dann engt man auf 3 ml ein und fällt das Produkt durch Zugabe von 3 ml Hexan; Ausb. 0.58 g (76%) violettes Kristallpulver, Schmp. 210°C (Zers.).



ZrCl₂(μ-C₅H₄PPh₂)₂Cr(CO)₄ (**8**): Durch eine Lösung von 0.15 g (0.19 mmol) **2** in 7 ml Dichlormethan wird bei 20°C ein schwacher CO-Strom geleitet. Die ursprünglich braun-violette Lösung wird binnen 1 h gelb, man engt auf 2 ml ein und fällt das Produkt mit

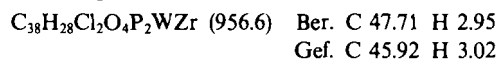
2 ml Hexan; Ausb. 0.11 g (71%) hellgelbes Kristallpulver, Zers.-P. 212°C.



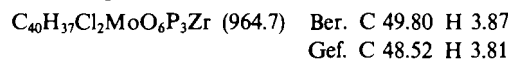
Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von **1** und Tetracarbonyl(norbornadien)chrom in Toluol erhält man nach analoger Aufarbeitung ein ebenfalls hellgelbes Produkt, das nach Spektrenvergleich (IR, ³¹P-NMR) mit **8** identisch ist.

ZrCl₂(μ-C₅H₄PPh₂)₂Mo(CO)₄ (**9**): Durchführung und Aufarbeitung erfolgt wie für **8** beschrieben; Ausb. 80% hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 215°C (Zers.). Das Produkt ist nach Spektrenvergleich (siehe Tab. 1) identisch mit authentischem **9**⁴⁾.

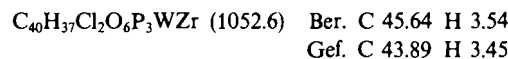
ZrCl₂(μ-C₅H₄PPh₂)₂W(CO)₄ (**10**): Durchführung wie für **8** beschrieben, Reaktionsdauer jedoch 24 h; Ausb. 74% hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 220°C (Zers.).



ZrCl₂(μ-C₅H₄PPh₂)₂Mo(CO)₃[P(OMe)₃] (**11**): Eine Lösung von 0.30 g (0.36 mmol) **3** in 8 ml Dichlormethan wird mit 0.05 ml (0.42 mmol) Trimethylphosphit versetzt, dabei tritt ein Farbumschlag von Violett nach Gelbbraun ein. Man engt auf 2 ml ein und fällt das Produkt mit 3 ml Hexan; Ausb. 0.26 g (75%) beiges Kristallpulver, Schmp. 147°C (Zers.).



ZrCl₂(μ-C₅H₄PPh₂)₂W(CO)₃[P(OMe)₃] (**12**): Durchführung wie für **11** beschrieben; Ausb. 63% beiges Kristallpulver, Schmp. 158°C (Zers.).



CAS-Registry-Nummern

1: 100898-54-2 / 2: 121173-78-2 / 3: 121173-79-3 / 4: 121173-80-6 / 5: 121173-81-7 / 6: 121173-82-8 / 7: 121173-83-9 / 8: 121173-84-0 / 9: 100898-55-3 / 10: 121173-85-1 / 11: 121173-86-2 / 12: 121173-87-3 / Cr(CO)₃(NCMe)₃: 16800-46-7 / Mo(CO)₃(cycloheptatrien): 12125-77-8 / W(CO)₃(cycloheptatrien): 12128-81-3 / Cr(CO)₄(norbornadien): 12146-36-0 / P(OMe)₃: 121-45-9

- M. Ichikawa, A. J. Lang, D. F. Shriver, W. M. H. Sachtler, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7216; G. S. Ferguson, P. T. Wolczanski, *ibid.* **108** (1986) 8293, und dort zit. Literatur.
- R. M. Bullock, C. P. Casey, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 167; F. Ozawa, J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1319.
- J. C. Leblanc, C. Moise, A. Maisonnat, R. Poilblanc, C. Charrier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **231** (1982) C43.
- W. Tikkanen, Y. Fujita, J. L. Petersen, *Organometallics* **5** (1986) 888.
- M. D. Rausch, B. H. Edwards, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3882.
- C. P. Casey, F. Nief, *Organometallics* **4** (1985) 1218.
- G. K. Anderson, M. Lin, *Inorg. Chim. Acta* **142** (1988) 7; *Organometallics* **7** (1988) 2285.
- Hierfür dürfte ein Elektronentransfer-Mechanismus verantwortlich sein: D. Astruc, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1189; M. C. Baird, *ibid.* **88** (1988) 1217.
- H. Köpf, K. H. Rätthlein, *Angew. Chem.* **81** (1969) 1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 980; G. R. Davies, B. T. Kilbourn, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 87; C. J. Ruffing, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **4** (1985) 524.
- R. F. Jordan, S. F. Echols, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 383, und dort zit. Literatur.

[135/89]