

Preliminary communication

NEUE HETERO-CLUSTER MIT FeCo_2 -, MoCo_2 - UND FeMoCo -GERÜST

F. RICHTER, H. BEURICH und H. VAHRENKAMP*

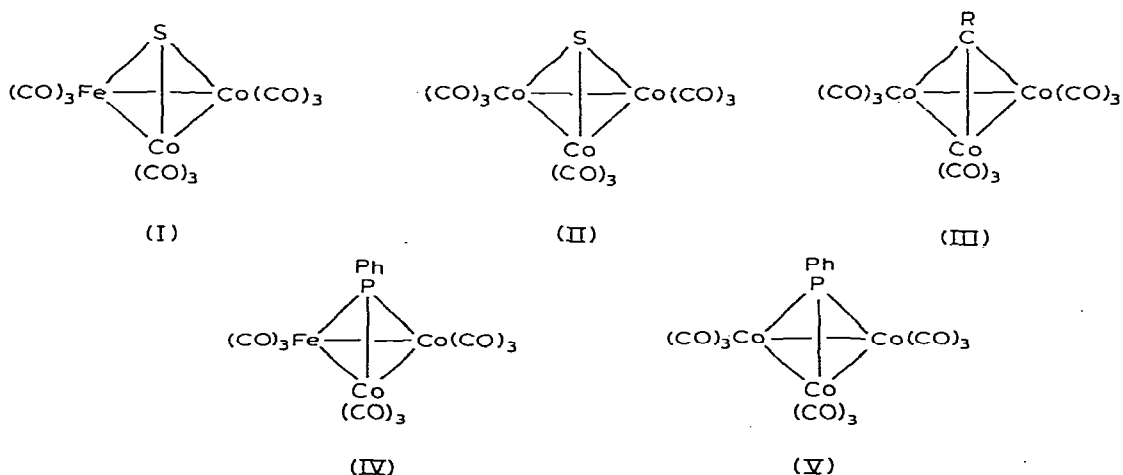
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg (Deutschland)

(Eingegangen den 22. November 1978)

Summary

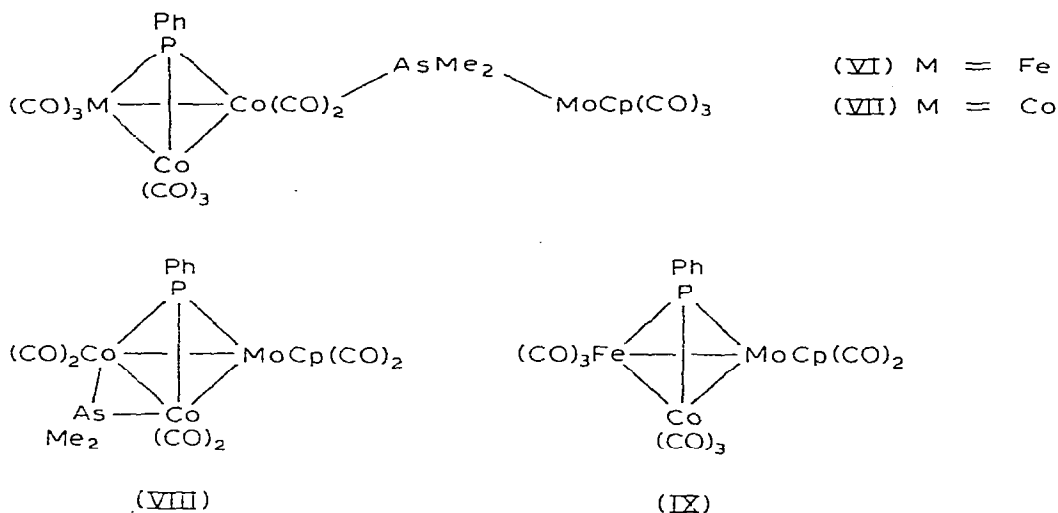
The heteronuclear cluster compounds $(\text{PhP})\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$, $(\text{PhP})\text{MoCo}_2\text{Cp}(\text{CO})_6$ - $(\mu\text{-AsMe}_2)$ and $(\text{PhP})\text{FeMoCoCp}(\text{CO})_8$ have been prepared via a reaction sequence originally developed for the formation of FeCo_2 , MoCo_2 and FeMoCo frameworks. $(\text{PhP})\text{FeMoCoCp}(\text{CO})_8$ is a chiral complex due to the four different framework units.

Während die Synthese heteronuclearer Cluster bis vor kurzem auf Zufallsergebnisse angewiesen war [1], gibt es jetzt Verfahren zur gezielten "Anheftung" von Organometall-Baueinheiten an bekannte Cluster [2–4]. Die im Anschluss an eine solche Addition von uns aufgefundene Metallatom-Austauschreaktion [3,4] stellt eine erste Möglichkeit zur gezielten Darstellung von Hetero-Clustern dar. Den dabei stattfindenden Austausch von Cobaltatomen durch andere Metallatome haben wir bis jetzt an den Systemen I, II und III ausprobiert. Die zu I und II isoelektronischen Cluster IV und V schienen dafür ebenfalls geeignet. Für V gibt es eine gute Synthese [5], IV war bis vor kurzem unbekannt, eine jüngst beschriebene Darstellung [6] liefert es nur in sehr geringer Ausbeute.



Wir gewannen den FeCo_2 -Cluster (IV), indem wir die Reaktivität von Hauptgruppenelement-Hydriden gegenüber $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ausnutzten, die zur Cobalt-Element-Verknüpfung führt [7]. Durch Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $(\text{CO})_4\text{Fe-PPhH}_2$ [8] bildete er sich so unter H_2 - und CO -Entwicklung in akzeptabler Ausbeute.

Zum Austausch je eines Cobaltatoms in IV und V durch Molybdän wurden die Cluster durch Substitution mit der metallorganischen Lewis-Base $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-AsMe}_2$ [9] in die Derivate VI und VII überführt. Diese wurden nicht isoliert, sondern reagierten sofort weiter, wobei die für den Co/Mo -Austausch erforderliche [3,4] Abspaltung von $[(\text{CO})_3\text{Co-AsMe}_2]_x$ eintrat. Für IV war damit der Mo -Einbau unter Bildung des FeMoCo -Clusters (IX) vollzogen. Bei V wurde in einer weiteren Reaktion eine AsMe_2 -Brücke eingebaut, so dass der gebildete MoCo_2 -Cluster die Zusammensetzung VIII hat. Die treibende Kraft für diese zusätzliche Umwandlung, die auch bei I bzw. II beobachtet wurde [10], scheint die Überführung der paramagnetischen Ausgangsverbindung V in das diamagnetische Produkt VIII zu sein, die durch den Dreielektronen-Brückenliganden AsMe_2 ermöglicht wird.



Die braunen bis schwarzen Komplexe IV, VIII und IX sind durch Analysen, IR- und NMR-Daten (vgl. Tab. 1) charakterisiert, wobei sich die Verwandtschaft zu I bzw. den von I und II abgeleiteten Clustern [3,4,10] besonders in den IR-Spektren zeigt. Bei den hier erstmals dargestellten VIII und IX sichern darüberhinaus die Massenspektren und deren Zerfallsmuster die Zusammensetzung.

Die neuen Hetero-Cluster beanspruchen in zweifacher Hinsicht Interesse. Zum einen sollte mit einem Mischkristall aus IV und V eine Einkristall-ESR-Studie möglich sein, wie sie in eleganter Weise mit I und II durchgeführt wurde [11]. Die dabei gewonnenen Aussagen zur Art der Metall-Metall-Bindung könnten hier dadurch erweitert werden, dass durch Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem ^{31}P -Kern zusätzliche Information über den Aufenthalt des ungepaarten Elektrons zugänglich wird. Zum anderen liegt mit IX ein weiterer Cluster vor (vgl. [4]), dessen tetraedrisches Gerüst aus vier verschiedenen Bausteinen besteht. Wenn es

gelingt, einen solchen chiralen Cluster in seine optischen Antipoden aufzutrennen, dann ist eine Möglichkeit gewonnen, die viel diskutierte Analogie zwischen Clustern und Metall-Oberflächen [12] am Beispiel einer chiralen Oberfläche zu überprüfen.

Darstellungsvorschriften

IV: 1.71 g (6.15 mmol) $(\text{CO})_4\text{Fe-PPhH}_2$ und 2.10 g (6.15 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden in 50 ml Hexan bei Raumtemp. 1 Tag gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit Pentan/Benzol (2/1) über eine 70 cm \times 3 cm Kieselgel-Säule chromatographiert. Die erste, braune Fraktion liefert nach Umkristallisation aus Hexan 1.04 g (32%) IV.

VIII: 0.62 g (1.15 mmol) V und 0.56 g (1.60 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-AsMe}_2$ werden in 50 ml Cyclohexan 7 Tage bei 50°C gerührt. Nach Abfiltration vom ausgeschiedenen $[(\text{CO})_3\text{Co-AsMe}_2]_x$ wird über eine 45 cm \times 2.5 cm Kieselgel-Säule mit Cyclohexan/Benzol (1/1) chromatographiert. Die zweite, braune Fraktion ergibt nach Umkristallisation aus Hexan 50 mg (7%) VIII.

IX: Wie VIII aus 0.20 g (0.37 mmol) IV und 0.13 g (0.37 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-AsMe}_2$ in 20 Std. bei 70°C. Ausbeute 30 mg (10%).

Zur Charakterisierung der Cluster vgl. Tab. 1 und 2.

TABELLE 1

CHARAKTERISIERUNG DER HETERO-CLUSTER IV, VIII UND IX

Komplex	Fp (°C)	NMR-Signale ^a δ (ppm)	$\nu(\text{CO})^b$ (cm^{-1})
IV	107	7.85 ^c	2095m, 2053s, 2043vs, 2037s, 2019vw 1982w, 1969w
VIII	137	7.61 ^c 5.02 1.89/1.70	2051s, 2043s, 1998vs, 1977m, 1966m 1952w, 1920m
IX	136	7.57 ^c 5.29	2067m, 2025vs, 2019s, 2011(sh), 1991s 1981m, 1968w, 1956w, 1949vw, 1935vw

^aIn CCl_4 , int. TMS. ^bIn Cyclohexan. ^cMultipllett.

TABELLE 2

ANALYSEN DER HETERO-CLUSTER

Komplex	Formel	Analysen (gef. (ber.) (%))				Molmasse (MS) ^a gef. (ber.)
		C	H	O	X	
IV	$\text{C}_{15}\text{H}_5\text{Co}_2\text{FeO}_9\text{P}$	33.75 (33.75)	0.59 (0.94)	27.11 (26.97)	—	—
VIII	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{AsCo}_2\text{MoO}_6\text{P}$	34.60 (34.58)	2.32 (2.44)	14.36 (14.54)	Co (17.86)	662 (660.03)
IX	$\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{CoFeMoO}_3\text{P}$	37.68 (37.54)	1.45 (1.66)	20.90 (21.05)	Fe (9.19)	610 (608.01)

^aFür ⁹⁸Mo.

Dank

Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Besonderen Dank schulden wir

Herrn Dr. K. Steinbach, Universität Marburg, der durch sorgfältige massenspektrometrische Messungen die Identifizierung der Verbindungen sicherstellte.

Literatur

- 1 H. Vahrenkamp, *Struct. Bonding*, 32 (1977) 1.
- 2 vgl. M.R. Churchill, F.J. Hollander, J.R. Shapley und D.S. Foose, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 534.
- 3 H. Beurich und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 90 (1978) im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 863.
- 4 F. Richter und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 90 (1978) im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 864.
- 5 L. Marko und B. Marko, *Inorg. Chim. Acta*, 14 (1975) L39.
- 6 J.C. Burt und G. Schmid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978) 1385.
- 7 vgl. J. Greene und M.D. Curtis, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2324, R.G. Austin und G. Urry, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3359.
- 8 P.M. Treichel, W.K. Dean und W.M. Douglas, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1609.
- 9 W. Malisch und M. Kuhn, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 51, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 84.
- 10 F. Richter und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- 11 C.E. Strouse und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6032.
- 12 E.L. Muetterties, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 577, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 545.