

METALLOORGANISCHE LEWISSÄUREN

XXV *. ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT *O*-KOORDINIERTEM PERRHENAT

JÜRGEN HEIDRICH, DIRK LODERER und WOLFGANG BECK*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 11. April 1986)

Summary

The *O*-perrhenato complexes L_nMOReO_3 ($L_nM = Re(CO)_5$, $Rh(PPh_3)_2(CO)$, $Ir(PPh_3)_2(CO)$, $Pt(PPh_3)_2(H)$, $Ru(\eta^5-C_5H_5)(PPh_3)_2$, $Os(PPh_3)_3(CO)(H)$, $Ir(PPh_3)_2(CO)(H)(Cl)$) have been prepared from the corresponding halogeno compounds with $AgReO_4$ or $NaReO_4$, respectively. The spectroscopic data (IR, 1H NMR) indicate that ReO_4^- is a stronger ligand compared to ClO_4^- , $SO_3CF_3^-$ and BF_4^- .

Zusammenfassung

Die *O*-Perrhenato-Komplexe L_nMOReO_3 ($L_nM = Re(CO)_5$, $Rh(PPh_3)_2(CO)$, $Ir(PPh_3)_2(CO)$, $Pt(PPh_3)_2(H)$, $Ru(\eta^5-C_5H_5)(PPh_3)_2$, $Os(PPh_3)_3(CO)(H)$, $Ir(PPh_3)_2(CO)(H)(Cl)$) wurden aus den entsprechenden Halogeno-Verbindungen mit $AgReO_4$ oder $NaReO_4$ erhalten. Die spektroskopischen Daten (IR, 1H -NMR) zeigen, dass ReO_4^- im Vergleich zu ClO_4^- , $SO_3CF_3^-$ und BF_4^- ein stärkerer Ligand ist.

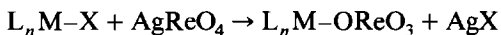
Einleitung

In Fortsetzung unserer Arbeiten über Metallkomplexe mit schwach koordinierten Anionen [1] berichten wir im folgenden über Verbindungen mit dem Perrhenat-Ion als Liganden. Perrhenat-Salze einiger Übergangsmetall-Ionen sind schon länger bekannt [2]. Koordiniertes Perrhenat enthalten die Komplexe $M(pyridin)_4(OReO_3)_2$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) [3] und $[Co(NH_3)_5(OReO_3)]^{2+}$ [4]. Die Verbindungen $M(PPh_3)_2(CO)(OReO_3)$ ($M = Ir, Rh$) wurden UV-spektroskopisch untersucht [5]. Von Herrmann et al. wurde vor kurzem ein Bis(perrhenato)dirhenium-Komplex aus $(\eta^5-C_5Me_5)ReO_3$ erhalten [6].

* XXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

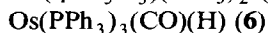
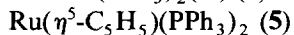
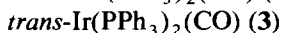
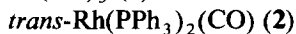
Ergebnisse

Die Perrhenato-Komplexe 1–6 entstehen durch Abstraktion von Halogenid aus den entsprechenden Halogeno-Verbindungen mit Silberperrhenat:

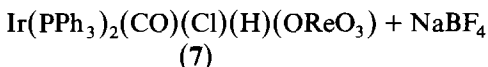
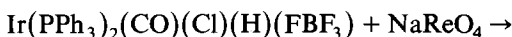


(X = Cl, Br)

$L_n M =$



Durch Substitution des schwach koordinierten BF₄⁻-Liganden mit ReO₄⁻ wird der Iridium(III)-Komplex 7 erhalten:



Die Koordination des ReO₄⁻-Ions an das Metall in 1–7 geht aus den IR-Spektren eindeutig hervor. Die tetraedrische Symmetrie des freien ReO₄⁻-Ions wird durch die Bindung über ein Sauerstoff-Atom an das Metall nach C_{3v} bzw. C_s erniedrigt; daher werden in den IR-Spektren vier Banden-Gruppen für den ReO₄-Liganden beobachtet (Tab. 1). Die Zuordnung erfolgte nach Mayfield und Bull [3]. Die Komplexe 1–7 wurden ferner durch ihre ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren charakterisiert (Tab. 2).

Über die Stärke der Bindung der ReO₄-Liganden an die Übergangsmetalle gibt ein Vergleich der spektroskopischen Daten von 4 und 7 mit denen von analogen Komplexen [7] Aufschluss (Tab. 3). Nach der Lage der ν(IrH)-IR-Absorptionen und von δ(IrH) in 7, sowie von δ(PtH) in 4 ist der ReO₄-Ligand stärker an das Metall gebunden als ClO₄⁻, SO₃CF₃⁻ und BF₄⁻. Es ergibt sich folgende Reihe mit abnehmender Stärke der Koordination des Anions:

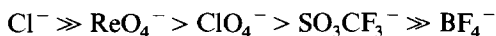


TABELLE 1

IR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN (in cm⁻¹) VON 1–7 (in Nujol)

| Komplex | ν ₁ (ν(ReO)) | ν ₂ (δ(ReO)) | ν ₃ (ν(ReO)) | ν ₄ (δ(ReO)) | ν(CO) | | | |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|-----|-----|------------------------|
| 1 | 929 | 329 | 340 | 900 | 915 | 310 | 316 | 2163,2040 2010,1966 |
| 2 | 921 | | 328 | 859 | 866 | 304 | 311 | 1991 |
| 3 | 926 | 325 | 336 | 891 | 918 | 295 | 305 | 1980 |
| 4 | – | | 316 | | 900 | | 308 | – |
| 5 | 916 | 324 | 333 | 885 | 900 | | 312 | – |
| 6 | 925 | 320 | 327 | | 900 | 305 | 311 | 1929 |
| 7 | 921 | | 328 | 859 | 866 | 304 | 311 | 2044 |
| 8 | – | – | | | 901 | | 313 | 2055 |

TABELLE 2
NMR-DATEN (in ppm) VON 2–8

| Komplex | $\delta(\text{M-}^1\text{H})^a$ | $\delta(\text{M-}^{31}\text{P})^b$ |
|---------|---------------------------------|------------------------------------|
| 2 | – | 33.16 |
| 3 | – | 30.04 |
| 4 | –24.50 | 32.74 |
| 5 | – | 27.33 |
| 6 | –4.52 | 16.06, 4.72 |
| 7 | –21.92 | 6.66 |
| 8 | –16.45 | – |

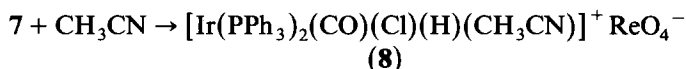
^a In CD_2Cl_2 , bezogen auf CH_2Cl_2 . ^b In CH_2Cl_2 , H_3PO_4 ext. Standard.

TABELLE 3
VERGLEICH DER SPEKTROSKOPISCHEN DATEN VON 4 UND 7 MIT DENEN ANALOGER VERBINDUNGEN

| Verbindung | $\nu(\text{IrH})^a$ (cm^{-1}) | $\delta(\text{M-}^1\text{H})^b$ (ppm) |
|--|---|--|
| 7 | 2270 | –21.92 |
| $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})(\text{Cl})$ | 2245 | – |
| $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ | 2305 | –21.77 |
| $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})(\text{FBF}_3)$ | 2333 | –26.50 |
| 4 | – | –24.50 |
| $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{H})(\text{Cl})$ | – | –16.22 |
| $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{H})(\text{OCIO}_3)$ | – | –26.47 |

^a In Nujol. ^b In CD_2Cl_2 , bezogen auf CH_2Cl_2 .

Der ReO_4 -Ligand in 7 wird durch Acetonitril unter Bildung von 8 substituiert:



8 zeigt im IR-Spektrum die $\nu_3(\text{ReO}_4)$ -Bande des freien Perrhenat-Ions. In einer CD_2Cl_2 -Lösung von 8 werden im ^1H -NMR-Spektrum auch die Signale von 7 und freiem Acetonitril gefunden (Tab. 2); in Lösung liegt somit ein Gleichgewicht zwischen 8 und 7 vor.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in Schlenkrohren und unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Dichlormethan wurde mit CaH_2 absolutiert und mit Argon gesättigt. AgReO_4 wurde aus NaReO_4 und AgNO_3 in Wasser hergestellt und 6 h bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. $\text{Os}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})(\text{Cl})$ wurde von der Fa. Atlanta bezogen. Die übrigen Ausgangsverbindungen wurden nach folgenden Literaturmethoden dargestellt: $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ [8], $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})$ [9], $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})$ [10], $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{H})(\text{Cl})$ [11], $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})$ [12], $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{H})(\text{Cl})(\text{FBF}_3)$ [13].

Pentacarbonyl(perrhenato)rhenium(I) (1)

160 mg (0.40 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ werden in 8 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 141 mg

TABELLE 4

REAKTIONSZEITEN UND ANALYTISCHE DATEN VON 1-7

| Komplex | Summenformel | Reaktionszeit (h) | M | Gef. (ber.) (%) | |
|---------|--|----------------------|--------|------------------|----------------|
| | | | | C | H |
| 1 | C ₅ O ₉ Re ₂ | 24 | 576.5 | 10.94 (10.42) | – |
| 2 | C ₃₇ H ₃₀ O ₅ P ₂ ReRh | 4 | 905.7 | 50.51 (49.07) | 3.52 (3.34) |
| 3 | C ₃₇ H ₃₀ IrO ₅ P ₂ Re | 4 | 995.0 | 44.42 (44.66) | 3.30 (3.04) |
| 4 | C ₃₆ H ₃₁ O ₄ P ₂ PtRe | 24 | 970.9 | 44.28 (44.54) | 3.41 (3.22) |
| 5 | C ₄₁ H ₃₅ O ₄ P ₂ ReRu | 20 | 940.9 | 52.68 (52.34) | 3.86 (3.75) |
| 6 | C ₅₅ H ₄₆ O ₅ OsP ₃ Re | 24 | 1256.3 | 52.19 (52.58) | 3.67 (3.69) |
| 7 | C ₃₇ H ₃₁ ClIrO ₅ P ₂ Re | 18 | 1031.5 | 41.81 (43.08) | 3.23 (3.03) |

(0.40 mmol) AgReO₄ versetzt. Die Suspension wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren wird das Produkt aus dem Filtrat durch Fällen mit 15 ml n-Pentan isoliert. **1** wird dreimal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und dann bei Raumtemperatur 4 h i. Hochvak. getrocknet.

2-6 wurden bei unterschiedlichen Reaktionszeiten analog erhalten (Tab. 4). Ausbeuten 60-70%.

Carbonyl(chloro)(hydrido)(perrhenato)bis(triphenylphosphan)iridium(III) (7)

Zu einer Lösung von 247 mg (0.28 mmol) Ir(PPh₃)₂(CO)(Cl)(H)(F₃BF₃) in 10 ml CH₂Cl₂ werden 77 mg (0.28 mmol) NaReO₄ gegeben. Die Suspension wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der NaBF₄-Niederschlag wird abgetrennt und das Produkt mit 30 ml n-Pentan ausgefällt. **7** wird dreimal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und 4 h bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet.

Acetonitril(carbonyl)(chloro)(hydrido)bis(triphenylphosphan)iridium(III)-perrhenat (8)

55 mg (0.05 mmol) **7** werden in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 0.1 ml CH₃CN versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird **8** mit 15 ml n-Pentan ausgefällt. Der Niederschlag wird abgetrennt, dreimal mit je 3 ml n-Pentan gewaschen und 3 h bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet.

Literatur

- 1 W. Beck, H.-J. Müller und U. Nagel, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 W.T. Smith Jr. und G.E. Maxwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 578.
- 3 H.G. Mayfield Jr. und W.E. Bull, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 676.
- 4 E. Lenz und R.K. Murmann, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1880.
- 5 R. Brady, B.R. Flynn, G.L. Geoffroy, H.B. Gray, J. Peone Jr. und L. Vaska, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1485.
- 6 W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, E. Guggolz, B. Nuber und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 329.

- 7 T. Miyamoto, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 335; B. Olgemöller und W. Beck, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 997 und dort zit. Literatur.
- 8 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* Bd. III, S. 1951, F. Enke, Stuttgart 1981.
- 9 D. Evans, J.A. Osborn und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 11 (1968) 99.
- 10 J.P. Collman und J.W. Kang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 844.
- 11 J. Chatt und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1962) 5082.
- 12 M.I. Bruce, C. Hameister, A.G. Swincer und R.C. Wallis, *Inorg. Synth.*, 21 (1982) 78.
- 13 B. Olgemöller, H. Bauer, H. Löbermann, U. Nagel und W. Beck, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2271.