

GEZIELTE SYNTHESE KETTENFÖRMIGER VIER- UND FÜNFKERNKOMPLEXE

H.J. LANGENBACH und H. VAHRENKAMP*

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

(Eingegangen den 24. Oktober 1979)

Summary

The cleavage of hetero metal—metal bonds in arsenic bridged complexes by Me_2PCI and Me_2PPMe_2 has resulted in functional dinuclear complexes with $\text{MAsM}'\text{PCI}$ and $\text{MAsM}'\text{PP}$ frameworks. Hydrolysis of the former leads to tetranuclear compounds with $\text{MAsM}'\text{POP}'\text{AsM}$ chains. Reaction of the latter with simple metal carbonyls yields chain-like pentanuclear $\text{MAsM}'\text{PPM}''\text{PPM}'\text{AsM}$ complexes.

Zusammenfassung

Die Öffnung von Hetero-Metall—Metall-Bindungen in arsenverbrückten Komplexen durch Me_2PCI und Me_2PPMe_2 hat die funktionellen Zweikernkomplexe mit $\text{MAsM}'\text{PCI}$ und $\text{MAsM}'\text{PP}$ -Gerüsten geliefert. Hydrolyse der ersteren führt zu Vierkernverbindungen mit $\text{MAsM}'\text{POP}'\text{AsM}$ -Ketten. Reaktion der letzteren mit einfachen Metallcarbonylen ergibt kettenförmige fünfkernige $\text{MAsM}'\text{PPM}''\text{PPM}'\text{AsM}$ -Komplexe.

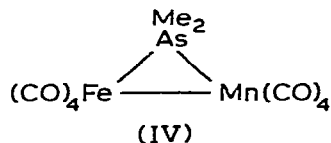
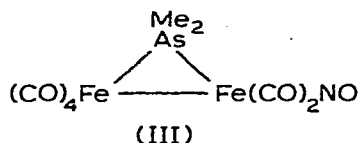
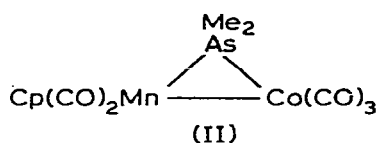
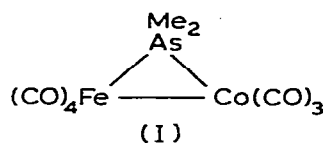
Einleitung

Kettenförmige Mehrkernkomplexe sind geeignete Modellsubstanzen zum Studium von Stereochemie, Bindung und anisotropen physikalischen Eigenschaften anorganischer Polymerer [1,2]. Wie in anderen Bereichen der Mehrkernkomplexchemie [3] ist auch hier die Diskussion möglicher Anwendungen ihrer präparativen Verwirklichung weit vorausgeeilt. Wir bemühen uns deshalb, gezielte Synthesen oligomerer und polymerer Organometall-Verbindungen zu entwickeln. Das wesentliche Bauprinzip besteht dabei in verbrückenden P-, As-, S- und Se-Einheiten, die in Form funktioneller Liganden in Komplexe eingebracht werden und so für Aufbaureaktionen nutzbar sind [4—7]. Eine Steigerung des darin liegenden synthetischen Potentials besteht in der nucleophilen Öffnung arsenverbrückter Metall—Metall-Bindungen [8,9]. Man kann damit funktionelle Liganden

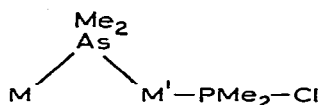
in Zweikernkomplexe einbringen, womit von vornherein grössere Bausteine zur Mehrkernkomplexsynthese zur Verfügung stehen [10]. Über die Nutzung derartiger funktioneller Zweikernkomplexe mit Me_2PCL - und Me_2PPMe_2 -Liganden berichtet die vorliegende Arbeit. Sie ergänzt eine ähnliche Arbeit [11], in der die funktionellen Liganden selber Organometall-Einheiten trugen.

Funktionelle Zweikernkomplexe

Von den zahlreichen arsenverbrückten Hetero-Zweikernkomplexen wurden für diese Arbeit die Verbindungen I–IV eingesetzt, da sich bei ihnen die Metall–Metall-Bindungen durch Nucleophile leicht, eindeutig und in guten Ausbeuten spalten lassen.



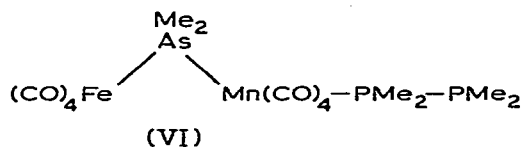
Die Umsetzung von IV mit dem funktionellen Phosphin Me_2PCL haben wir schon beschrieben [10]. Es zeigte sich nun, dass auch I–III in dem erwarteten Sinne mit Me_2PCL reagierten, wobei in guten Ausbeuten die funktionellen Zweikernkomplexe Va–Vc entstanden. Deren Reaktivität liegt in der P–Cl-Bindung des Liganden. Für das gleichfalls schon beschriebene VI [10] liegt sie in der Basizität des unkoordinierten Phosphoratoms des Me_2PPMe_2 -Liganden.



(Va) $\text{M} = (\text{CO})_4\text{Fe}$, $\text{M}' = \text{Co}(\text{CO})_3$

(Vb) $\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$, $\text{M}' = \text{Co}(\text{CO})_3$

(Vc) $\text{M} = (\text{CO})_4\text{Fe}$, $\text{M}' = \text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$



Die neuen Zweikernkomplexe V waren spektroskopisch leicht zu identifizieren (vgl. Tab. 1). In den NMR-Spektren hat das AsMe_2 -Signal die für Komplexe ohne Metall–Metall-Bindung typische [8,10] Tieffeldlage, und der Me_2PCL -Ligand gibt sich durch sein charakteristisches Dublett zu erkennen. In den IR-Spektren sind die CO-Valenzschwingungen für die einzelnen Metallcarbonyl-Bausteine auszumachen [9,10].

Vier- und Fünfkernkomplexe

Die Funktionalität der Me_2PCL -Zweikernkomplexe V bietet sich für zahlreiche Reaktionen an. Eine der einfachsten ist die Hydrolyse im Molverhältnis Kom-

TABELLE 1

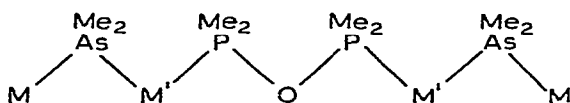
SPEKTREN DER KOMPLEXE V

(NMR: Benzol, int. TMS, ppm, Hz; IR: Cyclohexan, cm^{-1})

Komplex	NMR				IR					
	$\delta(\text{AsMe}_2)$	J	$\delta(\text{PMe}_2)$	J	$\nu(\text{M}-\text{CO})$		$\nu(\text{M}'-\text{CO})$ und $\nu(\text{NO})$			
Va	1.77	2.9	1.20	7.5	2035st	1970st	1937sst	2063ss	2001st	1992st
Vb ^a	1.89	3.1	1.29	6.6	1937sst	1880sst		2042ss	1988st	1976m
Vc	1.83	1.2	1.24	7.6	2046m	1970st	1937sst	2035m	1981m	1776Sch
								1766s		

^a $\delta(\text{Cp})$ 4.40 ppm.

plex/Wasser 2/1, die zur P—O—P-Verknüpfung führen sollte. Sie wurde mit einkernigen Me_2PCl -Komplexen schon erfolgreich durchgeführt [6]. Auch mit den hier beschriebenen Zweikernkomplexen war sie problemlos möglich. Aus Va—Vc resultierten so in eindeutiger Reaktion die neuen Vierkernkomplexe VIIa—VIIc. Im Gegensatz zu ihren Ausgangskomplexen V sind diese wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlich, und trotz ihrer hohen Molekulargewichte sind sie in unpolaren organischen Lösungsmitteln noch mässig gut löslich. Ihre Zusammensetzung wurde am Beispiel von VIIa durch ein FD-Massenspektrum, das das Molekulation zeigte, bestätigt.

(VIIa) $\text{M} = (\text{CO})_4\text{Fe}$, $\text{M}' = \text{Co}(\text{CO})_3$ (VIIb) $\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$, $\text{M}' = \text{Co}(\text{CO})_3$ (VIIc) $\text{M} = (\text{CO})_4\text{Fe}$, $\text{M}' = \text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$

Der P_2Me_4 -Zweikernkomplex VI ist eine metallorganische Lewis-Base, da er noch eine unkoordinierte PMe_2 -Gruppe enthält. Er sollte deshalb wie entsprechende einkernige P_2Me_4 -Komplexe [7] in der Lage sein, Liganden an anderen Metallcarbonyl-Komplexen zu substituieren. Dies liess sich realisieren: durch Verdrängung des Norbornadiens aus $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_4$ entstand der kettenförmige Fünfkernkomplex VIIIa, und durch CO-Substitution von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ bildete sich VIIIb. VIIIa und VIIIb sind luftbeständig und in allen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich. Ihre Zusammensetzung liess sich wieder durch ein FD-Massenspektrum, das für VIIIa das Molekulation zeigte, belegen.

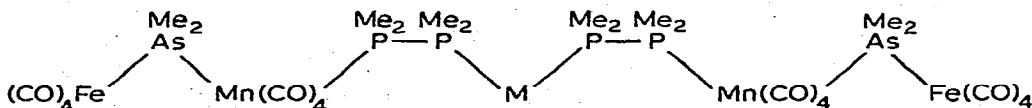
(VIIIa) $\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_4$ (VIIIb) $\text{M} = \text{Fe}(\text{NO})_2$

TABELLE 2

SPREKTREN DER VIER- UND FÜNFKERNKOMPLEXE

(NMR: VII in Benzol, VIII in Benzonitril/CS₂, int. TMS, ppm, *N* = Abstand der äusseren Linien des Pseudotriplets in Hz; IR: in KBr, cm⁻¹)

Komplex	NMR				IR	
	$\delta(\text{AsMe}_2)$	<i>N</i>	$\delta(\text{PMe}_2)$	<i>N</i>	Fe(CO) ₄ bzw. MnC _p (CO) ₂	Co(CO) ₃ bzw. Fe(CO) ₂ NO bzw. Mn(CO) ₄
VIIa	1.77	2.6	1.27	8.0	2027st 1948st 1926st 1906st	2057ss 1996st 1973sst 1964Sch
VIIb ^a	1.87	2.9	1.36	7.0	1917sst 1843st	2037ss 1970st 1960sst
VIIc	1.86	1.0	1.33	7.9	2019st 1949sst 1938m 1926st 1912sst	2042m 1983m 1763s 1745m
VIIIa ^b	1.80	—	1.82	—	2022m 1957m 1929m 1900Sch	2071ss 2018Sch 1985st 1973st
VIIIb ^c	1.80	—	1.80	—	2025m 1947m 1918Sch 1905st	2083ss 2020Sch 1982Sch 1971sst

^a $\delta(\text{Cp})$ 4.38 ppm. ^b $\nu(\text{Cr}(\text{CO})_4)$ 1890sst, 1867m cm⁻¹. ^c $\nu(\text{Fe}(\text{NO})_2)$ 1726s, 1678s cm⁻¹.

Die spektroskopischen Daten der Mehrkernkomplexe VII und VIII (Tab. 2) sind in Einklang mit ihrer aus der Darstellung gefolgerten Konstitution. In den NMR-Spektren von VIIa–VIIc erscheinen sowohl die PMe_2 - als auch die AsMe_2 -Signale als Pseudotriplets, entsprechend der chemischen Äquivalenz und magnetischen Nichtäquivalenz der betreffenden Gruppen. Das wegen der Schwerlöslichkeit von VIIIa und VIIIb nötige Lösungsmittelgemisch Benzonitril/Schwefelkohlenstoff verursachte breite, unaufgelöste NMR-Signale, die zudem so eng beieinander liegen, dass sie wenig informativ sind. Die IR-Spektren von VIIa–VIIc sind denen von Va–Vc (in KBr gemessen) sehr ähnlich, entsprechend der Verwandtschaft der Baugruppen. Auch die bandenreichen IR-Spektren von VIIIa und VIIIb konnten durch Vergleich mit den bekannten Teilspektren der Molekülfragmente [8,9,11] den drei verschiedenen Organometall-Baueinheiten zugeordnet werden. Sowohl die Banden der $\text{Mn}(\text{CO})_4$ - als auch die der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit sind dabei so zu interpretieren, dass die Phosphor- bzw. Arsenliganden an diesen Metallatomen *trans*-ständig sind, wie es bei der grossen Raumerfüllung der einzelnen Ligandgruppierungen auch zu erwarten ist.

Diskussion

Die Verbindungen VII und VIII sind Beispiele dafür, dass kettenförmige Mehrkernkomplexe durch gezielte Synthese zugänglich sind. Sie werden durch sehr einfache Reaktionen gebildet. Da es überdies viele arsenverbrückte Zweikernkomplexe gibt, die die vorhergehende nucleophile Öffnung der Metall–Metall-Bindung zulassen, ist die Variation der Kettenglieder in weitem Rahmen möglich. Zudem ist der Ersatz der verbrückenden Diphosphin-Einheiten in VIII durch Diarsine und Distibine denkbar, ebenso wie der Ersatz der POP-Brücken in VII durch PSP-Brücken usw.

Während wir kettenförmige Vierkernkomplexe schon beschrieben haben

[10,11], sind die beiden Verbindungen VIII die ersten Komplexe mit fünf Metallatomen in kettenförmiger Anordnung. Zählt man die Brückenatome mit, dann haben VIIa—VIIc neun und VIIIa und VIIIb elf Kettenglieder. Mit den beschriebenen Synthesen ist also der Bereich oligomerer Komplexe zugänglich, in dem bisher nur wenig definierte Verbindungen vorliegen [12,13].

Um Elektronendelokalisation entlang der Ketten zu ermöglichen, sollten die Metallatome möglichst *trans*-konfiguriert sein und die verbrückenden Hauptgruppenelemente möglichst schwer sein oder π -Elektronensysteme besitzen. Ersteres ist mit den hier beschriebenen Komplexen möglich: an den Einheiten $\text{Co}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ ist die *trans*-Anordnung der Donorliganden normal, und an den Einheiten $\text{Cr}(\text{CO})_4$ und $\text{Mn}(\text{CO})_4$ liegt sie nach den spektroskopischen Befunden (s.o.) ebenfalls vor. Letzteres sollte durch den Ersatz der verbrückenden Phosphoratome durch schwerere Atome bzw. Liganden chemisch realisierbar sein. Da wir an einem Vierkernkomplex kristallographisch nachweisen konnten [11], dass dessen Moleküle im Kristall gestreckt und parallel vorliegen, ist die Erwartung anisotroper elektrischer und optischer Eigenschaften bei Mehrkernkomplexen dieser Größenordnung nicht unrealistisch.

Mit den beschriebenen Methoden sollte auch die Synthese von polymeren Komplexen möglich sein. Dazu müsste es gelingen, am links gezeichneten Metallatom der Zweikernkomplexe I—IV unter milden Bedingungen einen potentiellen Verknüpfungsliganden wie Me_2PPMe_2 anzubringen, was prinzipiell möglich ist [14]. Dessen nucleophile Öffnung der Metall-Metall-Bindung an den gleichen Komplexen wäre der Polymerisationsschritt. Wir haben mit Versuchen zu entsprechenden Umsetzungen begonnen.

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter Luftausschluss in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. Ausgangsmaterialien wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die Charakterisierung der neuen Komplexe gibt Tab. 3.

Darstellung der Komplexe V

Va: 0.23 g (0.55 mmol) I in 6 ml Benzol wurden mit 1.0 mmol einer 1 M-Benzol-Lösung von Me_2PCl 30 min. bei 10°C gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, der Rückstand wurde aus Benzol/Hexan umkristallisiert, wobei 0.19 g (67%) Va anfielen.

Vb: Wie Va aus 0.24 g (0.57 mmol) II und 2.0 mmol Me_2PCl in 5 ml Benzol/Hexan bei 0°C. Ausbeute 0.19 g (64%).

Vc: Wie Va aus 0.31 g (0.75 mmol) III und 1.5 mmol Me_2PCl in 7 ml Benzol/Hexan bei 0°C. Ausbeute 0.32 g (83%).

Darstellung der Komplexe VII

VIIa: 0.18 g (0.35 mmol) Va in 5 ml Benzol wurden mit 0.2 mmol einer gesättigten (0.6%) Lösung von Wasser in Benzol unter Zusatz von 0.2 ml NEt_3 1 Stunde bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile i. Vak., dreimaligem Waschen mit je 5 ml Wasser und erneutem Trocknen wurde dreimal mit wenig Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert, wobei 0.10 g (59%) VIIa hinterblieben.

TABELLE 3
CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE V, VII UND VIII

Komplex	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))		
				C	H	X
Va	dunkelrot	58–61	C ₁₁ H ₁₂ AsClCoFeO ₇ P (512.3)	25.58 (25.79)	2.30 (2.36)	11.27 Fe(10.90)
Vb	rotviolett	64–67	C ₁₄ H ₁₇ AsClCoMnO ₅ P (520.5)	32.17 (32.31)	3.44 (3.29)	11.67 Co(11.32)
Vc	karminrot	68–70	C ₁₀ H ₁₂ AsClFe ₂ NO ₇ P (511.2)	24.03 (23.49)	2.53 (2.37)	21.68 Fe(21.85)
VIIa	rotbraun	129–131	C ₂₂ H ₂₄ As ₂ Co ₂ Fe ₂ O ₁₅ P ₂ (969.8)	27.68 (27.25)	2.53 (2.49)	11.88 Fe(11.52)
VIIb	rotviolett	149–152	C ₂₈ H ₃₄ As ₂ Co ₂ Mn ₂ O ₁₁ P ₂ (986.1)	34.55 (34.10)	3.67 (3.48)	11.68 Co(11.95)
VIIc	rot	125–127	C ₂₀ H ₂₄ As ₂ Fe ₄ N ₂ O ₁₅ P ₂ (967.6)	24.80 (24.83)	2.60 (2.50)	23.47 Fe(23.09)
VIIIa	orangegelb	187–188	C ₃₂ H ₃₆ As ₂ CrFe ₂ Mn ₂ O ₂₀ P ₄ (1287.9)	30.24 (29.84)	2.74 (2.82)	9.04 Fe(8.67)
VIIIb	ocker	175–178	C ₂₈ H ₃₆ As ₂ Fe ₃ Mn ₂ N ₂ O ₁₈ P ₄ (1225.7)	27.06 (27.34)	3.00 (2.96)	14.02 Fe(13.67)

VIIb: Wie VIIa aus 0.14 g (0.27 mmol) Vb, 0.15 mmol Wasser und 0.15 ml NEt₃ Ausbeute 0.08 g (60%).

VIIc: Wie VIIa aus 0.11 g (0.21 mmol) Vc, 0.1 mmol Wasser und 0.1 ml NEt₃. Ausbeute 0.08 g (76%).

Darstellung der Komplexe VIII

VIIIa: 0.04 g (0.16 mmol) Cr(CO)₃C₇H₈ und 0.19 g (0.34 mmol) VI wurden in 5 ml Benzol 24 Std. bei 70°C gerührt. Dabei fielen 0.19 g (95%) VIIIa aus, die nach Filtration, mehrfachem Waschen mit Benzol und Trocknen i. Vak. Analysenrein waren.

VIIIb: Wie VIIIa aus 0.05 g (0.30 mmol) Fe(CO)₂(NO)₂ und 0.15 g (0.27 mmol) VI in 20 Min. bei 45°C. Ausbeute 0.13 g (79%).

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, danken wir für die Massenspektren.

Literatur

- 1 R.B. King (Hrsg.), *Inorganic Compounds with Unusual Properties*, Advances in Chemistry Series No. 150, American Chemical Society, Washington, D.C., 1976.
- 2 L.V. Interrante (Hrsg.), *Extended Interactions between Metal Ions in Transition Metal Complexes*, ACS Symposium Series No. 5, American Chemical Society, Washington, D.C., 1974.
- 3 H. Vahrenkamp, *Struct. Bonding*, 32 (1977) 1.
- 4 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 3261.
- 5 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1471.
- 6 H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3574.
- 7 L. Staudacher und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 218.
- 8 A. Mayr, W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3860.
- 9 H.J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1195, 1206.
- 10 H.J. Langenbach, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 11 H.J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 95.
- 12 vgl. N. Martinez Rivera, E.M. Engler und R.R. Schumaker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 184.
- 13 vgl. F. Götzfried, W. Beck, A. Lerf und A. Sebald, *Angew. Chem.* 91 (1979) 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 463.
- 14 H.J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3390, 3773.