

Preliminary communication

CLUSTER-KONSTRUKTION: SYNTHESE VON $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{PR})_2$ UND $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\text{PR})_2$

HEINRICH VAHRENKAMP* und DORIS WOLTERS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg, Albertstr. 21, D - 7800 Freiburg (Deutschland)

(Eingegangen den 12. Oktober 1981)

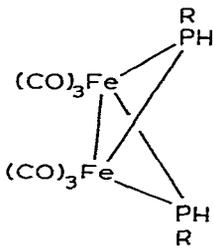
Summary

The metathetical reaction between element-hydrogen functions and metal-carbonyl units was used to generate new Fe_4 clusters. Heating of the complexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PHR})_2$ with $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ produced the clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PR})_2$, $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{PR})_2$, and $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\text{PR})_2$ simultaneously ($\text{R} = \text{Me}$, $t\text{-Bu}$, Ph , $p\text{-Tol}$). The structure of the unsaturated cluster $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{P-}p\text{-Tol})_2$ was determined.

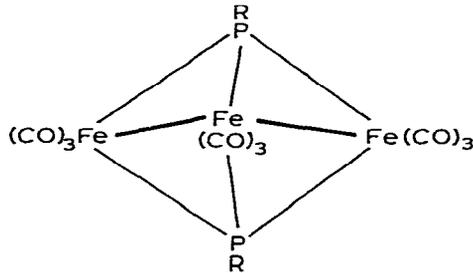
Die Chemie der mehrkernigen Eisencarbonyle hat den Reiz, dass sie mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ den ältesten Organometall-Cluster überhaupt [1] und mit den offenen Carbido-Clustern und ihrer Beziehung zur Fischer-Tropsch-Synthese [2] den modernsten Anlass zur Clusterforschung bietet. Die Synthese neuer Eisencarbonyl-Cluster stellt damit eine aktuelle Herausforderung dar. Wir haben nun eine unserer Methoden zur gezielten Cluster-Synthese auf dieses Problem angewendet.

Die Methode besteht in der lange bekannten [3], aber noch wenig genutzten [4,5] Umsetzung zwischen Hauptgruppenelement-Hydrid-Funktionen (E-H) und Metall-Carbonyl-Einheiten (M-CO) unter Abspaltung von CO und H_2 und E-M-Verknüpfung und Aggregation. Mit Eisencarbonyl-haltigen Spezies wendeten wir diese Umsetzung schon auf die Synthese der Cluster $\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{11}(\text{PR})_2$ aus den Vorstufen I und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [6] an; und Huttner et al. gewannen die Cluster $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{PR}$ aus den Vorstufen PH_2R und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ [7]. In der ursprünglichen Absicht, einen systematischen Zugang zu den Clustern II zu finden, von denen bisher nur die P-Phenyl-Verbindung bekannt ist [8], setzten wir nun die Vorstufen I mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in der Hitze um.

Es stellte sich heraus, dass die Cluster II ($\text{R} = \text{Me}$, Ph , $p\text{-Tol}$) bei diesen Reaktionen zwar gebildet werden, dass sie aber von den interessanteren

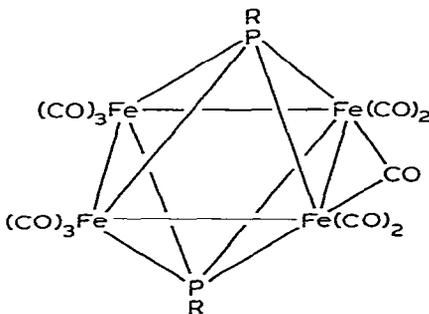


(I)

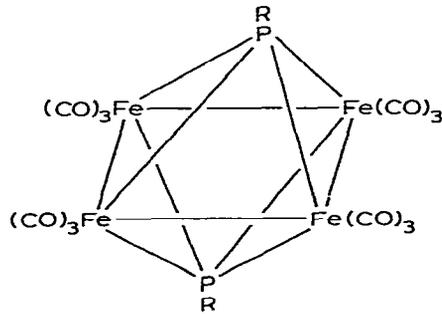


(II)

Clustern III (R = Me, *t*-Bu, Ph, *p*-Tol) und IV (R = Me, *t*-Bu, Ph, *p*-Tol) begleitet werden. Die Cluster II wurden an Hand ihrer CO-Valenzschwingungen, die denen der bekannten Phenylverbindung [8] praktisch gleich sind, erkannt. Die Konstitution der neuen Vierkerncluster wurde für die Phenylverbindungen IIIc und IVc über die FD-Massenspektren festgelegt. Die IR-Daten (Tab. 1) legten für III die einfach-CO-verbrückte Form und für IV die sehr symmetrische all-terminale Struktur nahe. Die Ausbeuten der Vierkerncluster waren allerdings gering, speziell bei den Methylverbindungen IIIa und IVa, die bisher nur IR-spektroskopisch identifiziert werden konnten.



(III)



(IV)

TABELLE 1

SPEKTREN DER VIERKERNCLUSTER

Cluster	R	CO-Valenzschwingungen (cm ⁻¹ , in Cyclohexan)					NMR-Signale (in CDCl ₃ , int. TMS)	
IIIa	Me	2030s	2025st	2006m	1983m	1832s	—	
IIIb	<i>t</i> -Bu	2064s	2020sst	1997st	1978st	1831m	0.70 (<i>J</i> 19.9 Hz)	
IIIc	Ph	2070s	2025st	2010m	1986m	1832s	6.57/7.15 ^a	
IIIid	<i>p</i> -Tol	2069s	2042sst	2010st	1985st	1830m	2.20	6.50/6.93 ^a
IVa	Me	2030st	2005m	1979m	—			
IVb	<i>t</i> -Bu	2033sst	2020st	1993st	1979m	2.06 (<i>J</i> 18.0 Hz)		
IVc	Ph	2033st	2011s	2000m	1971s	7.76/8.34 ^a		
IVd	<i>p</i> -Tol	2033sst	2010m	2000st	1970m	2.52	7.50/8.27 ^a	

^a Multipletts der aromatischen Protonen

Zur Sicherstellung wurde von der Tolylylverbindung IIIId die Struktur bestimmt. Kristalldaten: $C_{25}H_{14}Fe_4O_{11}P_2$, Molmasse 775.7, tetragonal, a 1175.2(2), c 2150.4(4) pm, $V = 2.9698 \text{ nm}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.74 \text{ g/cm}^3$ für $Z = 4$, $d_{\text{gef.}} = 1.73 \text{ g/cm}^3$, Raumgruppe $P4_1 2_1 2$, Mo- K_{α} -Strahlung, $\mu = 19.8 \text{ cm}^{-1}$, 1107 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$, Lösung mit Patterson- und Fourier-Methoden, R (Einheitswichtung) = 0.038. Die Atomanordnung mit den wichtigsten Bindungsabständen gibt Fig. 1 wieder.

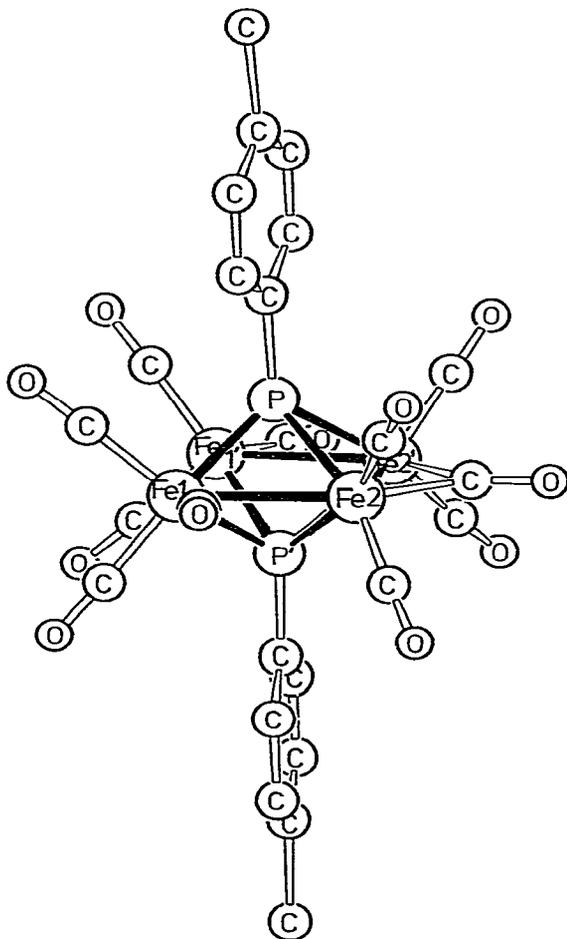


Fig. 1. Molekülstruktur von IIIId. Wichtige Bindungslängen: Fe(1)—Fe(1') 2.694(3), Fe(1)—Fe(2) 2.685(2), Fe(2)—Fe(2') 2.440(3), Fe(1)—P 2.242(3), Fe(1)—P' 2.244(3), Fe(2)—P 2.316(3), Fe(2)—P' 2.321(3) P·····P 2.636(4) pm.

Die Cluster III sind ungesättigt. Ihnen fehlt zur 18-Elektronen-Konfiguration aller Metallatome ein Zweielektronen-Ligand. Dieser ist formal die zusätzliche CO-Gruppe in den Clustern IV. Es liegt nahe, die Ungesättigkeit in der recht kurzen Fe(2)—Fe(2')-Bindung zu lokalisieren, die dann eine Doppelbindung wäre. Dies ist jedoch nur bedingt gerechtfertigt, denn es gibt zwei gesättigte $Fe_4(CO)_{11}(\mu_4-L)_2$ -Cluster [9,10] mit sehr ähnlicher $Fe_4(CO)_{11}$ -Anordnung, in denen die Einheiten L als Sechselektronen-Liganden die 18-

Elektronen-Konfiguration gewährleisten. In diesen Clustern sind die CO-verbrückten Fe—Fe-Bindungen mit 251 bzw. 255 pm ebenfalls recht kurz.

Eine alternative Beschreibung besteht in einer Delokalisation der Ungesättigkeit im ebenen Fe-Vierring. Argumente für diese Vorstellung finden sich in den NMR-Spektren der Cluster (Tab. 1): die P—R-Signale der ungesättigten Cluster III sind gegenüber denen der gesättigten Cluster IV stets zu hohem Feld verschoben, und zwar um so stärker, je näher die Gruppen R dem Cluster-Kern sind. Dies lässt sich durch einen mit der Delokalisation verbundenen Ringstromeffekt interpretieren, der der erste beobachtete magnetische Anisotropieeffekt bei metallhaltigen Ringen wäre.

Die Cluster IV gehen aus den Clustern III formal durch Addition von CO hervor. Wir sind dabei zu überprüfen, inwieweit diese Umwandlung auch chemisch zu vollziehen ist. Die seltene Eigenschaft der Ungesättigkeit macht die Cluster III interessant für einfache Additionsreaktionen, für katalytische Untersuchungen und für Studien zur Cluster-Oberflächen-Analogie.

Experimentelles

Es wird exemplarisch die Darstellung der P-Phenyl-Cluster beschrieben: 0.48 g (0.96 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PPh})_2$ und 0.86 g (1.71 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ wurden in 60 ml Toluol 20 h auf 90°C erhitzt. Es wurde i. Vak. zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in Hexan aufgeschlämmt und über eine 2 cm × 40 cm-Säule mit Kieselgel chromatographiert. Hexan eluierte eine gelbe Fraktion, die aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PPh})_2$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PPh})_2$ bestand, die mechanisch getrennt werden konnten. Hexan/Benzol (10/1) eluierte nacheinander eine rotbraune Fraktion von IVc und eine braunschwarze Fraktion von IIIc. Von IVc fielen nach Umkristallisieren aus n-Hexan 15 mg (4 %) vom Schmp. 90°C in Form dunkelbraunroter Kristalle an. (Gef.: C, 36.88; H, 1.68; Fe, 28.83; O, 24.88; Molmasse 776 (MS). $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{Fe}_4\text{O}_{12}\text{P}_2$ ber.: C, 37.16; H, 1.29; Fe, 28.79; O, 24.74%; Molmasse 775.7). IIIc wurde aus n-Hexan/Benzol (5/1) umkristallisiert: 50 mg (14%) schwarze Kristalle vom Schmp. 214°C (Zers.) (Gef.: C, 37.12; H, 1.51; Fe, 29.65; O, 23.61; Molmasse 748 (MS). $\text{C}_{23}\text{H}_{10}\text{Fe}_4\text{O}_{11}\text{P}_2$ ber.: C, 36.93; H, 1.35; Fe, 29.87; O, 23.53%; Molmasse 747.7).

Dank. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für die FD-Massenspektren.

Literatur

- 1 J. Dewar und H.O. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 79 (1906) 66.
- 2 M. Tachikawa und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4541.
- 3 vgl. F. Höfler, *Topics Curr. Chem.*, 50 (1974) 129.
- 4 R. Ball, M.J. Bennett, E.H. Brooks, W.A.G. Graham, J. Hoyano und S.M. Illingworth, *Chem. Commun.* (1970) 592.
- 5 F. Richter, H. Beurich und H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 166 (1979) C5.
- 6 H. Vahrenkamp und E.J. Wucherer, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 680.
- 7 G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. v. Seyerl, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 161.
- 8 P.M. Treichel, W.K. Dean und W.M. Douglas, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1609.
- 9 G. Gervasio, R. Rossetti und P.L. Stanghellini, *J. Chem. Res.*, (1979) S 334, M 3943.
- 10 E. Sappa, A. Tripicchio und M. Tripicchio Camellini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978) 419.