

Preliminary communication

GEZIELTE SYNTHESE DREIKERNIGER HETEROMETALL-CLUSTER MIT VIER VERSCHIEDENEN GERÜSTATOMEN

P. THOMETZEK und H. WERNER*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
 D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 24. Mai 1983)

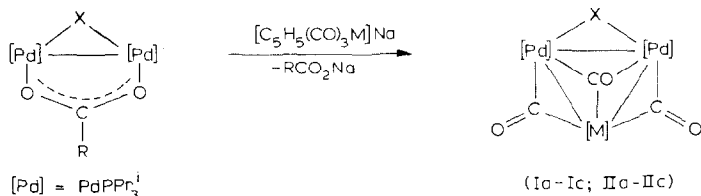
Summary

The trinuclear heterometallic clusters Va—Vc possessing a tetrahedral framework of four different atoms (MPdPtC) have been prepared from $(\mu\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)(\mu\text{-Br})\text{PdPt}(\text{PPr}_3^i)_2$ (IV) and $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]\text{Na}$ (M = Cr, Mo, W). Complex IV is obtained from $(\mu\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)\text{PdPt}(\text{PPr}_3^i)_2$ and Me_3SiBr by bridge—ligand exchange. Following the same concept, the synthesis of the Pt_2Mo and Pt_2W heterometallic clusters VIIIa, VIIIb has also been achieved.

Über μ_3 -verbrückte Dreikernkomplexe, deren tetraedrisches Gerüst aus vier verschiedenen Atomen (FeCoMS mit M = Cr, Mo, W) aufgebaut ist, haben Richter und Vahrenkamp erstmals berichtet [1]. Bei ihrer Synthese gingen sie von einer bereits vorgebildeten FeCo_2 -Clusterverbindung aus und wandelten diese über eine Zwischenstufe mit Co-AsMe_2 -M-Brücke in den Komplex mit drei verschiedenen Metallatomen um.

Wir konnten kürzlich zeigen [2,3], dass Dreikernkomplexe des Typs I und II ausgehend von den (Pd—Pd)-Zweikernverbindungen $(\mu\text{-X})(\mu\text{-RCO}_2)\text{Pd}_2(\text{PPr}_3^i)_2$ (X = C_5H_5 ; R = t-Bu; X = $2\text{-MeC}_3\text{H}_4$; R = Me) und $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]\text{Na}$ (M = Cr, Mo, W) durch Austausch der Carboxylatbrücke gegen das Metallat-anion zugänglich sind. Die tetraedrische Gerüststruktur unter Einbezug einer dreifach verbrückenden CO-Gruppe und mit zweifach verbrückenden, unsymmetrisch an Pd und M gebundenen Carbonylliganden wurde inzwischen für Ib durch eine Kristallstrukturanalyse bewiesen [4].

Das von uns gefundene Synthesekonzept haben wir jetzt auch auf (Pd—Pt)-Zweikernverbindungen übertragen und die neuartigen Cluster Va—Vc isoliert (siehe Schema 1). Die Reaktion von III [5] mit Me_3SiBr in Toluol bei -78°C ergibt in nahezu quantitativer Ausbeute den Komplex IV, der mit



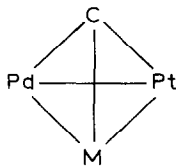
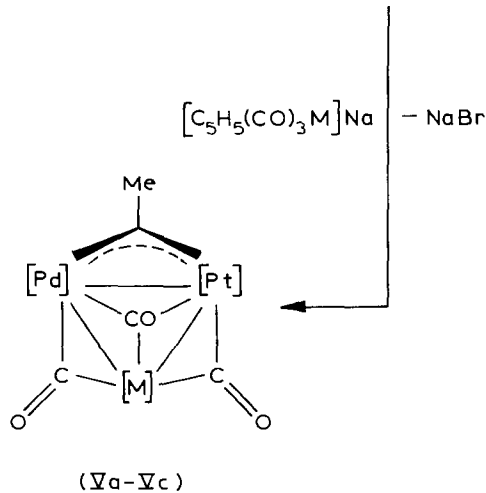
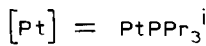
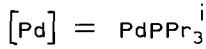
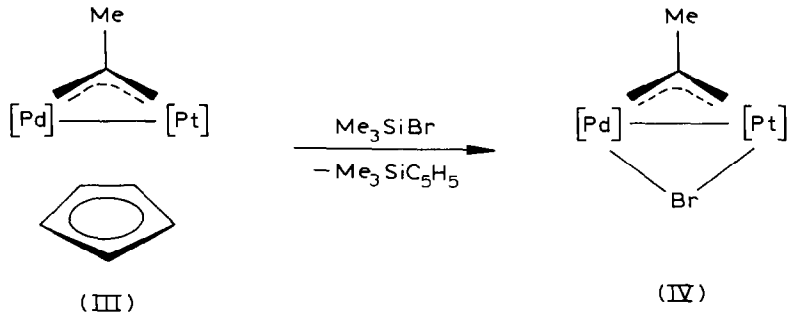
I : X = C₅H₅ ; II : X = 2-MeC₃H₄;

a : [M] = C₅H₅Cr , b : [M] = C₅H₅Mo, c : [M] = C₅H₅W

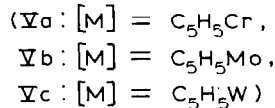
[C₅H₅(CO)₃M]Na zu Va–Vc reagiert. Die Struktur der Cluster ergibt sich aus den IR- und NMR-Spektren (siehe Tab. 1) sowie aus dem Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen der röntgenographisch untersuchten Pd₂Mo-Verbindung Ib [3]. Charakteristisch für die ¹H-NMR-Spektren von Va–Vc ist, dass bei δ 1.10–1.15 ppm jeweils zwei sehr eng beieinander liegende Dubletts-von-Dubletts auftreten, die sich in ihrer Intensität unterscheiden. Die Ursache für diesen Unterschied dürfte darin liegen, dass das Signal der CH₃-Protonen des am Platin gebundenen Phosphans zusätzlich zu der PH- und HH-Kopplung auch eine PtH-Kopplung erfährt und daher in seiner Intensität gegenüber dem Signal der PdPCHCH₃-Protonen um ca. 30% abgeschwächt ist. Das ¹³C-NMR-Spektrum von Vb zeigt (ganz ähnlich wie dasjenige von Ib [3]) für die Kohlenstoffatome der CO-Gruppen nur ein Signal bei δ 229.2 ppm (in C₆D₆), was darauf hinweist, dass in Lösung vermutlich ein rascher Austausch der μ₂- und des μ₃-CO-Liganden stattfindet.

Analog zu der in Schema 1 angegebenen Reaktionsfolge sind auch die (Pt–Pt)-Zweikernverbindung VII sowie die Pt₂Mo- und Pt₂W-Dreikerncluster VIIIa, VIIIb erhältlich. Die Darstellung von VII, ausgehend von VI [6], erfolgt dabei unter den gleichen Bedingungen, wie sie in den präparativen Vorschriften für IV beschrieben sind (Ausbeute 91%). Für die Weiterreaktion von VII zu VIIIa, VIIIb ist Raumtemperatur erforderlich. Neben den Dreikernkomplexen entsteht auch hierbei die entsprechende Hydridoverbindung C₅H₅M(CO)₃H (M = Mo, W), die wiederum chromatographisch von VIIIa, VIIIb abgetrennt wird. Die Ausbeute an VIIIa beträgt 54%, diejenige an VIIIb 65%.

Die IR- und NMR-Daten von VIIIa, VIIIb sind zusammen mit denen der strukturanalogen Verbindung IIb [2] in Tab. 2 angeführt. Einige mit VIIIb vergleichbare Pt₂W-Dreikerncluster des Typs IX haben kürzlich Stone und Mitarbeiter dargestellt und die Verbindung mit L = PET₃ und R = 4-MeC₆H₄ auch röntgenographisch charakterisiert [7]. Vierkernkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung (PR₃Pt)₂[M(CO)₃C₅H₅]₂ (M = Mo, W) sind bereits 1979 von Braunstein et al. aus cis-[Pt(PR₃)₂Cl₂] und [C₅H₅(CO)₃M]Na synthetisiert worden [8]. Sie unterscheiden sich von VIIIa, VIIIb dadurch, dass sie eine zweite C₅H₅(CO)₃M-Baugruppe an Stelle der Allylbrücke enthalten und das Clustergerüst somit aus zwei kantenverknüpften Tetraedern besteht. Wir streben die gezielte Synthese solcher Cluster mit drei und vier verschiedenen Metallatomen auch auf unserem Weg an.



(Gerüst von Va-Vc)



SCHEMA 1

Präparative Vorschriften

Alle Umsetzungen wurden unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt.

1. μ -Bromo- μ -(2-methylallyl)-bis(triisopropylphosphan)-palladium(I)-platin(I) (IV). Eine Lösung von 520 mg (0.70 mmol) III [5] in 10 ml Toluol wird bei -78°C unter Rühren tropfenweise mit 91 μl (0.70 mmol) Me_3SiBr versetzt. Nach 2 Std. Rühren bei -78°C wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, die Lösung filtriert, auf ca. 1 ml eingengt und mit 10 ml Pentan versetzt. Nach Stehenlassen bei -20°C erhält man gelbbraune Kristalle, die aus Toluol/Pentan (1/10) umkristallisiert werden. Ausbeute: 495 mg (95%).

TABELLE 1. IR- UND NMR-DATEN DER KOMPLEXE IV UND Va-Vc (IR: in KBr, ν in cm^{-1} ; NMR: in C_6D_6 , δ in ppm, J in Hz, Werte für $J(\text{HH})$ aus ^{31}P -Pentkoppelten Spektren)

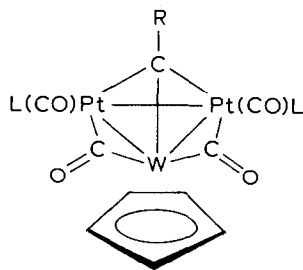
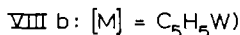
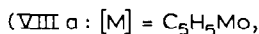
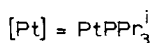
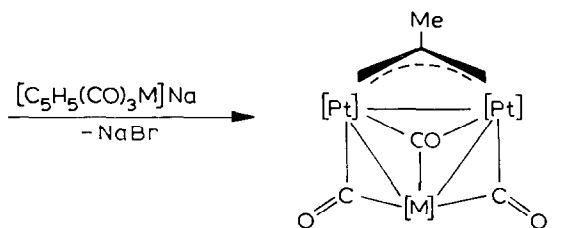
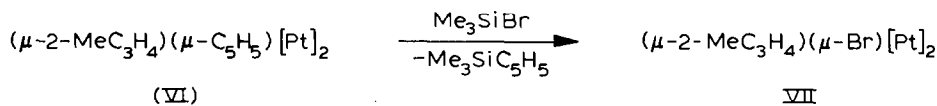
	IV			Va		Vb		Vc	
	$\nu(\text{CO})$			1820, 1754, 1710	1826, 1756, 1710	1828, 1766, 1709			
$^1\text{H-NMR}$:	$\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$; $J(\text{PtH})$	α	4.82(s); 3.7	4.82(s); 3.7	5.31(s); 4.3	5.30(s); 3.3			
	$\delta(\text{H}_{\text{syn}})$	α	3.66(m)	3.66(m)	3.82(m)	3.92(m)			
	$\delta(\text{H}_{\text{anti}})$		2.08(bs)	2.08(bs)	2.06(bs)	2.26(bs)			
	$\delta(\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)$; $J(\text{PH})$		1.49(t); 3.5	1.35(t); 3.1	1.37(t); 2.9	1.32(t); 2.9			
	$\delta(\text{PCHCH}_3)$		2.07(m)	2.14(m)	2.12(m)	2.12(m)			
	$\delta(\text{PCHCH}_3)$; $J(\text{PH})$; $J(\text{HH})$		1.14(dd) b ; 14.0; 6.8	1.15(dd) b ; 14.0; 6.7	1.14(dd) b ; 13.0; 7.4	1.16(dd) b ; 12.8; 7.0			
			1.13(dd) c ; 13.4; 7.0	1.14(dd) c ; 13.7; 7.1	1.13(dd) c ; 14.0; 6.9	1.15(dd) c ; 13.8; 7.0			
$^{31}\text{P-NMR}$:	$\delta(\text{PdP})$; $J(\text{PP})$		50.8(d); 64.0	29.8(d); 110.2	29.5(d); 113.1	26.9(d); 111.6			
	$\delta(\text{PtP})$; $J(\text{PtP})$		55.6(d); 5270; -86.3 d	43.3(d); 4777; -81.9 d	43.6(d); 4761; -87.0 d	46.2(d); 4756; -95.3 d			

α Signal nicht genau lokalisierbar, Intensitätsabschwächung durch Pt-H-Kopplung. b $\text{PP}_{1/2}$ am Pt, c $\text{PP}_{1/2}$ am Pd. d Kopplung zu dem am Palladium gebundenen Phosphoratom.

TABELLE 2. IR- UND NMR-DATEN DER KOMPLEXE IIb UND VIIIa, VIIIb (IR: in KBr, ν in cm^{-1} ; NMR: in C_6D_6 , δ in ppm, J in Hz, Werte für $J(\text{HH})$ aus ^{31}P -entkoppelten Spektren)

	IIb		VIIIa		VIIIb	
	$\nu(\text{CO})$		1844, 1776, 1734	1786, 1732	1781, 1725	
$^1\text{H-NMR}$:	$\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$; $J(\text{PtH})$		5.26(s)	5.33(s); 4.1	5.33(s); 5.0	
	$\delta(\text{H}_{\text{syn}})$		3.66(vt) α	b	b	
	$\delta(\text{H}_{\text{anti}})$		1.68(bs)	b	b	
	$\delta(\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)$; $J(\text{PH})$		1.29(t); 3.9	1.50(t); 3.0	1.50(t); 3.5	
	$\delta(\text{PCHCH}_3)$		2.13(m)	2.30(m)	2.32(m)	
	$\delta(\text{PCHCH}_3)$; $J(\text{PH})$; $J(\text{HH})$		1.13(dd)	1.15(dd); 13.3; 7.0	1.18(dd); 13.3; 7.0	
$^{31}\text{P-NMR}$:	$\delta(\text{PdP})$		40.0(s)			
	$\delta(\text{PtP})$; $J(\text{PP})$; $J(\text{PtP})$			35.0(s); 92.3; 4633; -116	35.0(s); 80.0; 4653; -116	

α N 12.0 Hz. b Signal nicht genau lokalisierbar, Intensitätsabschwächung durch Pt-H-Kopplung.



(IX)

Zers. ab 50°C (DTA). (Gef.: C, 33.62; H, 6.74. $\text{C}_{22}\text{H}_{49}\text{BrP}_2\text{PdPt}$ ber.: C, 33.87; H, 6.63%.)

2. *Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Heterometall-Cluster Va–Vc.* Eine Lösung von 250 mg (0.34 mmol) IV in 5 ml Toluol wird bei -78°C portionsweise mit 0.5 mmol $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]\text{Na}$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) versetzt. Nach 2 Std. Rühren bei -78°C wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 Std. gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Toluol gelöst und die Lösung über Kieselgel (60 Merck) chromatographiert. Eluation mit Pentan liefert eine Fraktion (ca. 20–30%) von $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$, während die nachfolgende Eluation mit Toluol den entsprechenden Dreikernkomplex Va–Vc ergibt. Nach Einengen der Toluollösung auf ca. 1 ml, Zugabe von 10 ml Pentan und Abkühlen auf -20°C resultieren dunkelgrüne ($\text{M} = \text{Cr}$) bzw. rubinrote ($\text{M} = \text{Mo, W}$) Kristalle, die aus Toluol/Pentan (1/10) umkristallisiert werden. Ausbeute: 50–60%.

Va: Zers. ab 52°C (DTA). (Gef.: C, 41.09; H, 6.25; Cr, 5.96. $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{CrO}_3\text{P}_2\text{PdPt}$ ber.: C, 41.03; H, 6.20; Cr, 5.92%.)

Vb: Zers. ab 61°C (DTA). (Gef.: C, 38.86; H, 6.04; Mo, 10.31; Pd, 11.30; Pt, 21.05. $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{MoO}_3\text{P}_2\text{PdPt}$ ber.: C, 39.08; H, 5.90; Mo, 10.40; Pd, 11.54; Pt, 21.16%.)

Vc: Zers. ab 58°C (DTA). (Gef.: C, 35.49; H, 5.31; W, 18.42.
C₃₀H₅₄O₃P₂PdPtW ber.: C, 35.68; H, 5.39; W, 18.20%).

Dank. Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der Firmen DEGUSSA, Hanau, und WACKER, Burghausen, unterstützt. Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis danken wir für NMR-Messungen sowie Frau U. Neumann und Fr. R. Schedl für Elementaranalysen.

Literatur

- 1 F. Richter und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 864.
- 2 H. Werner und P. Thometzek, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 692.
- 3 H. Werner, H.-J. Kraus und P. Thometzek, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2914.
- 4 C. Krüger und H.-J. Kraus, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5 H. Werner und A. Kühn, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1360.
- 6 A. Kühn und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 421.
- 7 M.J. Chetcuti, K. Marsden, I. Moore, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1749.
- 8 R. Bender, P. Braunstein, Y. Dusausoy und J. Protas, *J. Organomet. Chem.*, 172 (1979) C51.