

## KOMPLEXE MIT KOHLENSTOFFSULFIDEN UND -SELENIDEN ALS LIGANDEN

### XIX \*. KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\text{PMe}_3)\text{Pd}(\mu\text{-Se}_2\text{CPMe}_3)]_2$ : EIN ZWEIKERNKOMPLEX MIT $\eta^1, \eta^2$ - GEBUNDENEN $\text{Se}_2\text{CPMe}_3$ -BRÜCKENLIGANDEN

H. OTTO, M. EBNER und H. WERNER\*

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

(Eingegangen den 5. März 1986)

#### Summary

The crystal and molecular structure of the binuclear complex  $[(\text{PMe}_3)\text{Pd}(\mu\text{-Se}_2\text{CPMe}_3)]_2$  (I), obtained from  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CSe}_2)$  and  $\text{PMe}_3$ , has been determined. I crystallizes in the space group *Pbca* ( $Z = 8$ ) with  $a$  933.1(2),  $b$  1395.4(3) and  $c$  2213.0(9) pm. The palladium atoms are bridged by two zwitterionic  $\text{PMe}_3\text{CSe}_2$  units which are coordinated in an unprecedented  $\eta^1, \eta^2$ -mode. The core of the molecule consists of a  $\text{Pd}_2\text{C}_2\text{Se}_2$  six-membered ring with a cyclohexane-like chair conformation. Each of the two Pd–C edges of the ring is bridged by a selenium atom and the two phosphine ligands bonded to palladium occupy axial positions.

#### Zusammenfassung

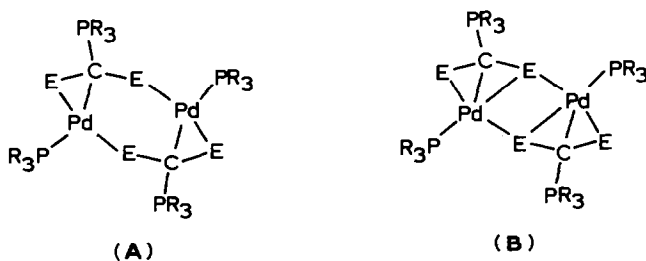
Die Kristall- und Molekülstruktur des Zweikernkomplexes  $[(\text{PMe}_3)\text{Pd}(\mu\text{-Se}_2\text{CPMe}_3)]_2$  (I), der bei der Reaktion von  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CSe}_2)$  mit  $\text{PMe}_3$  entsteht, wurde röntgenographisch bestimmt. I kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* ( $Z = 8$ ) mit den Gitterkonstanten  $a$  933.1(2),  $b$  1395.4(3) und  $c$  2213.0(9) pm. Die Palladiumatome sind durch zwei zwitterionische  $\text{PMe}_3\text{CSe}_2$ -Einheiten verknüpft, die in einem vorher nicht bekannten  $\eta^1, \eta^2$ -Bindungstyp koordiniert sind. Das Gerüst des Moleküls besteht aus einem sechsgliedrigen  $\text{Pd}_2\text{C}_2\text{Se}_2$ -Ring, der eine Cyclohexan-ähnliche Sessel-Konformation besitzt. Die beiden Pd–C-Kanten des Sechsrings werden jeweils durch ein Selenatom überbrückt und die Phosphinliganden am Palladium befinden sich in axialer Position.

---

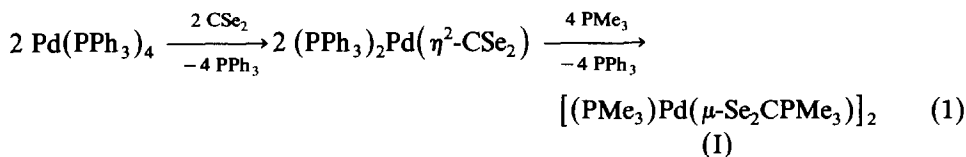
\* XVIII. Mitteilung siehe Ref. 12.

Das grosse Interesse, das in den vergangenen zwei Jahrzehnten den Koordinationsverbindungen des  $\text{CS}_2$  und  $\text{CSe}_2$  entgegengebracht wurde [1,2], hatte seinen Grund nicht zuletzt darin, dass aus diesen Verbindungen Thiocarbonyl- und Selenocarbonyl-Metallkomplexe hergestellt werden können, die wegen der Instabilität von  $\text{CS}$  und  $\text{CSe}$  auf anderem Wege nicht zugänglich sind. Entscheidend ist dabei, dass die gewählte Ausgangsverbindung zunächst mit  $\text{CS}_2$  bzw.  $\text{CSe}_2$  reagiert und aus der Zwischenstufe mit  $\eta^2$ -gebundenem Heteroallen durch Einwirkung eines Nucleophils (z.B. eines Phosphans) unter Schwefel- bzw. Selen-Abstraktion sich der gesuchte Komplex  $\text{M}(\text{CE})\text{L}_n$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) bildet.

Im Fall der von uns synthetisierten Palladium- und Platinverbindungen des Typs  $(\text{PR}_3)_2\text{M}(\eta^2\text{-CE}_2)$  [3-6] versagt diese Methode jedoch. Bei den Reaktionen dieser Verbindungen mit stark basischen Phosphanen  $\text{PR}_3$  (wie z.B.  $\text{PMe}_3$ ) entstehen Zweikernkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $[(\text{PR}_3)\text{M}(\mu\text{-E}_2\text{CPR}_3)]_2$ , die sehr stabil, jedoch relativ schwer löslich sind und sich bisher allen Kristallzüchtungsversuchen widersetzen. Die spektroskopischen Daten haben wir so interpretiert, dass durch den Angriff des Phosphans auf das koordinierte Heteroallen ein Zwitterion  $^+\text{PR}_3\text{CE}_2^-$  entsteht, das auf nicht-symmetrische Weise als Brücke zwischen den beiden Metallatomen gebunden ist. Eine Entscheidung zwischen den von uns diskutierten Strukturvorschlägen A und B [3-6] war aufgrund der IR- und NMR-Spektren jedoch nicht möglich.



Nach zahllosen vergeblichen Versuchen ist es uns jetzt gelungen, Einkristalle des Zweikernkomplexes  $[(\text{PMe}_3)\text{Pd}(\mu\text{-Se}_2\text{CPMe}_3)]_2$  (I), der nach Gl. 1 entsteht [6], zu erhalten und dessen Struktur zu bestimmen. Das Ergebnis zeigt, dass Vorschlag A zutrifft und das Zwitterion nicht wie in der von Bianchini et al. [7] kürzlich synthetisierten Verbindung  $[(\text{PEt}_3)(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-S}_2\text{CPEt}_3)]_2$  als  $\eta^1, \eta^3$ -sondern als  $\eta^1, \eta^2$ -Brückenligand vorliegt.



### Beschreibung der Molekülstruktur von I

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von I ist in Fig. 1, Tab. 1 und Tab. 2 wiedergegeben. Die Verbindung besitzt ein Inversionszentrum im Schwerpunkt M des  $\text{Pd}_2\text{C}_2\text{Se}_2$ -Rings, so dass symmetriebedingt die Abstände und Winkel in den beiden Molekülhälften identisch sind. Die Cyclohexan-ähnliche Form des Sechs-

TABELLE 1

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) IN I (mit Apostroph sind symmetrieäquivalente Atome bezeichnet)

Pd–Se(1)	246.2(3)	Se(1)–Pd–Se(2)	151.5(1)	C(1)–P(1)–C(2)	113(1)
Pd–Se(2)	242.5(3)	Se(1)–Pd–P(2)	94.8(2)	C(1)–P(1)–C(3)	111(1)
Pd–P(2)	228.9(7)	Se(1)–Pd–C(1)	102.9(5)	C(1)–P(1)–C(4)	112(1)
Pd–C(1)	213(2)	Se(2)–Pd–P(2)	113.7(2)	C(2)–P(1)–C(3)	109(1)
Pd–Pd'	431.7(2)	Se(2)–Pd–C(1)	48.7(5)	C(2)–P(1)–C(4)	106(1)
Pd–Se(1')	352.8(3)	P(2)–Pd–C(1)	162.1(6)	Pd–P(2)–C(5)	116(1)
C(1)–Se(1)	192(2)	Pd–Se(1)–C(1)	104.6(6)	Pd–P(2)–C(6)	117(1)
C(1)–Se(2)	189(2)	Pd–C(1)–Se(1)	122(1)	Pd–P(2)–C(7)	112(1)
C(1)–P(1)	179(2)	Pd–C(1)–Se(2)	74.0(7)	C(5)–P(2)–C(6)	105(2)
P(1)–C(2)	178(2)	Pd–C(1)–P(1)	110(1)	C(5)–P(2)–C(7)	104(2)
P(1)–C(3)	175(3)	Se(1)–C(1)–Se(2)	121(1)	C(6)–P(2)–C(7)	101(2)
P(1)–C(4)	176(3)	Se(1)–C(1)–P(1)	113(1)		
P(2)–C(5)	179(4)	Se(2)–C(1)–P(1)	112(1)		
P(2)–C(6)	180(4)	Pd–Se(2)–C(1)	57.4(6)		
P(2)–C(7)	178(4)				

TABELLE 2

ATOMPARAMETER VON I (Der anisotrope Temperaturparameter ist definiert  $T = \exp[-1/4(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$ ;  $B_{ij}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$ )

Atom	x	y	z
Pd	0.46150(19)	0.45514(12)	0.40807(7)
Se(1)	0.29083(24)	0.54554(16)	0.47087(10)
Se(2)	0.70345(28)	0.40734(16)	0.38179(11)
P(1)	0.70827(63)	0.61165(38)	0.43090(27)
P(2)	0.29084(77)	0.39811(51)	0.34306(30)
C(1)	0.66263(184)	0.48998(148)	0.44747(89)
C(2)	0.62658(228)	0.69489(131)	0.48142(102)
C(3)	0.89413(274)	0.62782(173)	0.43323(134)
C(4)	0.65499(270)	0.64537(151)	0.35787(109)
C(5)	0.35184(360)	0.31395(261)	0.28748(144)
C(6)	0.13495(357)	0.34269(281)	0.37579(152)
C(7)	0.21212(458)	0.49162(272)	0.30002(164)

Atom	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Pd	3.36(8)	3.03(7)	2.96(9)	-0.51(8)	-0.15(8)	-0.24(7)
Se(1)	3.28(11)	3.69(11)	3.54(12)	0.59(11)	-0.30(10)	0.34(10)
Se(2)	4.75(13)	3.05(10)	4.35(13)	0.61(11)	0.92(12)	-0.75(10)
P(1)	3.23(27)	2.38(25)	3.50(30)	-0.18(25)	0.02(26)	0.16(22)
P(2)	5.13(37)	5.76(36)	3.70(33)	-2.25(36)	-0.98(33)	-0.18(32)
C(1)	1.18(91)	4.28(106)	2.47(102)	-1.13(83)	-1.33(77)	-1.07(88)
C(2)	4.50(115)	2.05(88)	4.94(142)	-0.14(98)	0.38(110)	0.30(91)
C(3)	5.04(139)	4.05(127)	8.92(191)	0.25(121)	-1.97(138)	0.06(130)
C(4)	6.98(156)	3.11(103)	5.02(140)	-2.57(113)	2.19(123)	-1.03(101)
C(5)	12.06(255)	14.37(280)	6.26(192)	-5.58(239)	-0.66(183)	-3.97(196)
C(6)	9.37(224)	16.42(327)	7.65(217)	-8.28(236)	-1.67(192)	0.55(220)
C(7)	14.92(319)	12.04(248)	8.30(234)	-1.43(245)	-2.92(234)	1.57(218)

rings ist sehr gut sowohl aus der Seitenansicht des Moleküls (Fig. 1) als auch aus dem Stereo-ORTEP-Diagramm (Fig. 2) zu erkennen, wobei zugleich deutlich wird, dass die an C(1) and C(1') gebundenen  $\text{PMe}_3$ -Gruppen axial stehen. Der Winkel zwischen den besten Ebenen der Atome Pd, C(1), Se(1), Se(2), P(2) und C(1), Se(1), Se(1'), C(1') beträgt  $131.2^\circ$ .

Die Pd–C-Kanten des Sechsrings sind jeweils durch ein Selenatom verbrückt, das mit den drei anderen an das Palladium gebundenen Atomen (für Pd: C(1), Se(1) und P(2)) in einer Ebene liegt. Das Metall ist somit verzerrt quadratisch-planar koordiniert; die Abweichungen von der besten Ebene betragen für Pd – 1.6, für Se(1) 1.0, für Se(2) 1.3, für P(2) 5.8 und für C(1) 2.9 pm. Der Dreiring aus Pd, C(1) und Se(2) ist naturgemäss stark gespannt, was durch die entsprechenden Winkel ( $48.7(5)$  an Pd,  $74.0(7)$  an C(1) und  $57.4(6)^\circ$  an Se(2)) dokumentiert wird. Diese Werte sind nicht allzusehr verschieden von denjenigen der Verbindung  $[1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]\text{Pd}(\eta^2\text{-CSSe})$  (II) ( $46.8$ ,  $78.4$  und  $54.8^\circ$ ), deren PdCSe-Dreiring noch eine exocyclische C=S-Bindung besitzt [8]. Der C–Se-Abstand des Dreirings ist in II allerdings deutlich kürzer als in I ( $180(2)$  gegenüber  $189(2)$  pm), was auf einen erheblichen Doppelbindungsanteil der Kohlenstoff–Selen-Bindung in dem Thio-carbonylselenid-Komplex hinweist.

Der Phosphoniodiselenocarboxylat-Ligand ist in I an ein Metallatom monohapto und an das andere dihapto (über C und Se) gebunden. Der Abstand Pd–Se(1') ist mit  $352.8(3)$  pm um mehr als 100 pm grösser als die Abstände Pd–Se(1) und Pd–Se(2) und schliesst damit eine zu  $[(\text{PEt}_3)(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-S}_2\text{CPEt}_3)]_2$  analoge  $\eta^1, \eta^3$ -Koordination des Zwitterions aus. Die Abstände Pd–Se(1) ( $246.2(3)$  pm) und Pd–Se(2) ( $242.5(3)$  pm) differieren nur wenig, obwohl sich die betreffenden Selenatome in stereochemisch völlig unterschiedlicher Umgebung befinden. Trotz dieser Tatsache sind auch die Abstände C(1)–Se(1) ( $192(2)$  pm) und C(1)–Se(2) ( $189(2)$  pm) nahezu gleich. Die Bindungslänge Pd–C(1) ist mit  $213(2)$  pm deutlich grösser als in der Zweikernverbindung  $[(\text{PPhBu}'_2)\text{Pd}(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-CS}_2)]_2$  (III) ( $198.0(5)$  pm) [9],

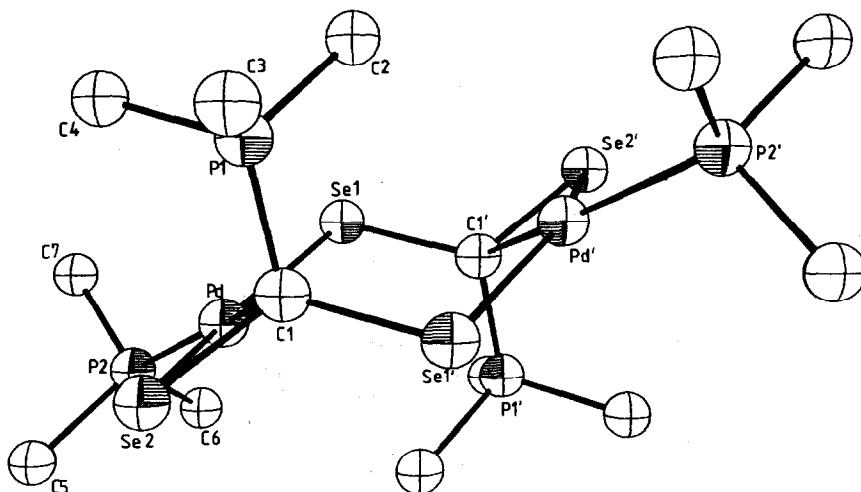


Fig. 1. Molekülstruktur von I (in Seitenansicht).

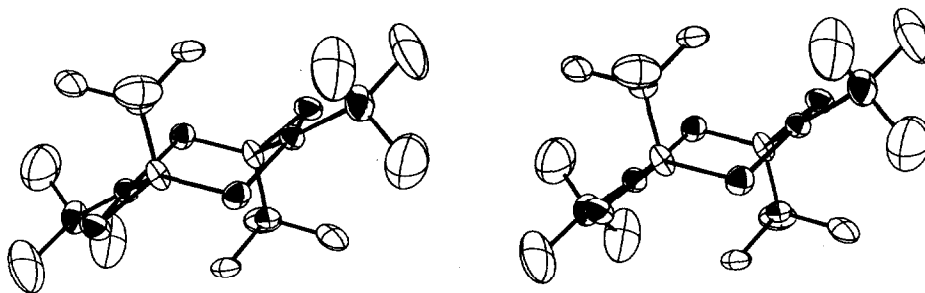


Fig. 2. Stereo-ORTEP-Diagramm von I.

in der das Kohlenstoffatom allerdings dreifach und nicht vierfach wie in I koordiniert ist. In II ist der Abstand Pd–C des Dreirings (201(2) pm) mit dem in III vergleichbar [8].

### Schlussbemerkung

Im Zusammenhang mit den umfangreichen Untersuchungen zur Koordinationschemie von  $\text{CS}_2$  und damit verwandter Heteroallene wurden in den letzten Jahren auch mehrfach Metallkomplexe mit  $\text{PR}_3\text{CS}_2$ -Einheiten als Liganden strukturell charakterisiert [2]. Dabei zeigte es sich, dass diese Zwitterionen sowohl endständig (ein- und zweizähnig) als auch verbrückend gebunden sein können. Durch die vorliegende Arbeit ist jetzt erstmals der Aufbau einer Übergangsmetallverbindung mit einem Phosphonioidiselenocarboxylat,  $\text{PR}_3\text{CSe}_2$ , als Ligand geklärt. Das wichtigste Ergebnis der Strukturbestimmung ist, dass  $\text{PR}_3\text{CE}_2$ -Brückenliganden auch  $\eta^1, \eta^2$ -koordiniert sein können und die Zweikernkomplexe des Typs  $[(\text{PR}_3)\text{M}(\mu\text{-E}_2\text{CPR}_3)]_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) – vermutlich auch für  $\text{E} = \text{S}$  – ein sehr ähnliches Grundgerüst wie die verbrückten  $\text{CS}_2$ -Verbindungen  $[(\text{PR}_3)\text{M}(\mu\text{-CS}_2)]_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}$  [10],  $\text{Pd}$  [9],  $\text{Pt}$  [11]) besitzen.

### Experimentelles

Durch Überschichten einer Aceton-Lösung von II [6] mit Hexan wurden rote rautenförmige Blättchen erhalten. Ein Exemplar mit den Abmessungen  $0.2 \times 0.15 \times 0.03$  mm wurde in einem Markröhrchen unter  $\text{N}_2$  montiert und röntgenographisch vermessen (Vierkreis-Diffraktometer Syntex P2<sub>1</sub>, Mo- $K_\alpha$ , Graphitmonochromator,  $\lambda$  71.069 pm). Es resultierte eine orthorhombische Elementarzelle mit  $a$  933.1(2),  $b$  1395.4(3),  $c$  2213.0(9) pm,  $V$   $2881.6 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $Pbca$ ,  $Z = 8$ ,  $d(\text{ber.})$  1.98 g cm<sup>-3</sup>. Es wurden 2535 symmetrieeunabhängige Reflexe mit der  $\omega$ -scan-Methode gemessen ( $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ). Die Messdaten wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie einer empirischen Absorptionskorrektur ( $\mu$  68.7 cm<sup>-1</sup>) nach der  $\psi$ -scan-Methode unterworfen. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Patterson-Methode (Syntex-XTL). Die restlichen Atome (einschliesslich Wasserstoffatome) wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen erhalten. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Molekül von I, wobei kein Atom auf Symmetrieelementen zu liegen kommt. Die Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit

anisotropen Temperaturfaktoren (Atomformfaktoren für ungeladene Atome lt. International Tables) konvergierte gegen  $R = 0.093$  und  $R_w = 0.090$  ( $1/w = \sigma F_0^2 + (0.004F_0)^2$ ) für 1547 Strukturfaktoren ( $F_0 > 5.92\sigma(F_0)$ ) und 109 Variablen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51840, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Dank

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch grosszügige Sachspenden der Firmen DEGUSSA AG, Hanau, und HM-Leasing, Heidelberg, unterstützt.

### Literatur

- 1 I.S. Butler und A.E. Fenster, *J. Organomet. Chem.*, 66 (1974) 161; P.V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.*, 23 (1977) 183; J.A. Ibers, *Chem. Soc. Rev.*, 11 (1982) 57.
- 2 C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli und M. Sabat, *Organomet. Rev.*, im Druck.
- 3 H. Werner, *Coord. Chem. Rev.*, 43 (1982) 165.
- 4 W. Bertleff und H. Werner, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1294.
- 5 H. Werner und M. Ebner, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) C52.
- 6 H. Werner, M. Ebner und W. Bertleff, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1351.
- 7 C. Bianchini, C.A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini und A. Orlandini, *Organometallics*, 1 (1982) 778.
- 8 H. Werner, M. Ebner, W. Bertleff und U. Schubert, *Organometallics*, 2 (1983) 891.
- 9 D.H. Farrar, R.R. Gukathasan und K. Won, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 263.
- 10 C. Bianchini, C.A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini und A. Orlandini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 753.
- 11 D.H. Farrar, R.R. Gukathasan und S.A. Morris, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3258.
- 12 M. Ebner und H. Werner, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 482.