

abgeschieden (Abb. 2b). Nach der aufeinanderfolgenden Abscheidung von Cr und Ti (Abb. 2bB) lässt sich die Koexistenz von Bis(aren)chrom und -titan im Polymer leicht an den MLCT-Banden bei 318 bzw. 355 nm erkennen^[10,11]. Die anschließende V-Abscheidung verstärkt die MLCT-Bande erneut, doch ergibt sich ein neues Maximum bei 324 nm (Abb. 2bC und 2bD).

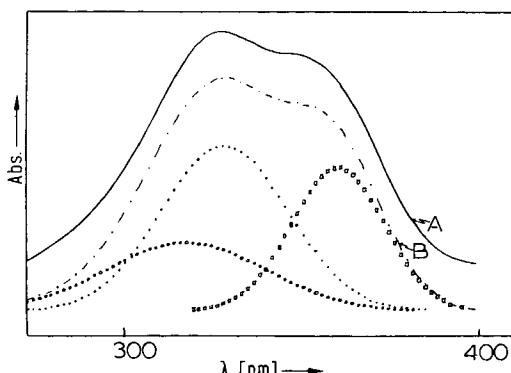
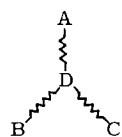


Abb. 3. Computer-Untersuchung der MLCT-Absorptionen von polymerverankertem Bis(aren)chrom, -vanadium und -titan. A: Beobachtetes Spektrum (siehe Abb. 2bB), B: Computer-Abgleich.

Um die drei Absorptionsmaxima getrennt zu erfassen, die sich zur Kurve D in Abbildung 2b überlagern, wurde eine Computer-Untersuchung durchgeführt (Abb. 3)^[12]. Dabei wurden drei Maxima erhalten, deren Positionen denen der MLCT-Absorptionen der individuellen Bis(aren)metall-Komplexe im Polymer entsprachen.

Experimentelles

Die Methode besteht im wesentlichen in der Abscheidung dreier ausgewählter Metalle in einem dünnen, viskosen Film eines funktionalisierten flüssigen Polymers nicht allzuweit unterhalb Raumtemperatur. Die Erzeugung definierter, polymerverankerter Metallzentren lässt sich durch UV/VIS-Spektroskopie der flüssigen, auf einem Fenster aus optischem Quarz befindlichen Probe verfolgen, das an die zweite Stufe eines Displex-Kühlsystems mit geschlossenem Heliumkreislauf angeschlossen ist. Der noch nicht beschriebene Vakuumofen für diese Trimetalldampf-Experimente ist eine Modifikation des Ofens, den wir für unsere früheren „Dimetall“-Arbeiten benutzt haben^[7]. Die Vorrichtung besteht aus vier wassergekühlten Elektroden, die wie folgt angeordnet sind:



Die drei Verdampfungsquellen werden radial verbunden (A-D, B-D, C-D) und direkt und unabhängig durch Wechselstrom erhitzt. Die Abscheidungsgeschwindigkeit der Metalle wird durch drei Mikrowaagen^[8] verfolgt, die sich hinter den Metalldampfquellen befinden. Zwischen den Verdampfungsquellen, dem flüssigen Polymer und den Waagen werden Strahlungsschilde angebracht. Der geometrische Korrekturfaktor für die Trimetallabscheidung lässt sich durch Ersatz des Probenträgers durch einen vierten Massenmonitor bestimmen; dadurch kann der Hin- und Rückfluss für jedes Metall kalibriert werden. Chrom wurde in einer Knudsen-Zelle aus Tantal verdampft (Wandstärke 0.25 mm, Öffnungsdurchmesser 0.50 mm), während zur Abscheidung von Vanadium und Titan dünne Drähte dienten (Durchmesser

0.25 mm). Alle Metalle (A. D. McKay, New York) waren reiner als 99.95%.

Eingegangen am 2. Januar 1980 [Z 461]

- [1] J. H. Sinfelt, US-Pat. 3953368 (1976); Acc. Chem. Res. 10, 15 (1977), zit. Lit.
- [2] J. J. Burton, R. L. Garten: Advanced Materials in Catalysis. Academic Press, New York 1977, zit. Lit.
- [3] G. L. Geoffroy, W. L. Gladfelter, J. Am. Chem. Soc. 99, 6775 (1977).
- [4] M. Ichikawa, J. Catal. 59, 67 (1979), zit. Lit.
- [5] C. E. Carragher, Jr., J. E. Sheats, C. U. Pittman, Jr.: Organometallic Polymers. Academic Press, New York 1978; C. U. Pittman, Jr., L. R. Smith, J. Am. Chem. Soc. 97, 1749 (1975); R. Pierantozzi, K. J. McQuade, B. C. Gates, M. Wolf, H. Knözinger, W. Ruhmann, ibid. 101, 5436 (1979); J. M. Bassett, A. K. Smith in M. Tsutsui, R. Ugo: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. Vol. 1. Plenum Press, New York 1978, zit. Lit.
- [6] C. G. Francis, H. Huber, G. A. Ozin, Inorg. Chem. 19, 219 (1980).
- [7] W. Klotzbücher, G. A. Ozin, J. G. Norman, Jr., H. J. Kolari, Inorg. Chem. 16, 2871 (1977).
- [8] M. Moskovits, G. A. Ozin, J. Appl. Spectrosc. 26, 487 (1972).
- [9] C. G. Francis, P. L. Timms, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 466; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 59, 55 (1980).
- [10] C. G. Francis, G. A. Ozin: Proceedings of the EUCMOS Conference, Frankfurt, September 1979, in Spectroscopy in Chemistry and Physics. Elsevier, Amsterdam 1979; J. Mol. Struct., im Druck.
- [11] C. G. Francis, H. Huber, G. A. Ozin, J. Am. Chem. Soc. 101, 6250 (1979).
- [12] Mit der SIMPLEX-Optimierungsmethode von J. A. Nelder, R. Mead, Computer J. 7, 308 (1965) wurde eine Kleinstquadratanalyse durchgeführt. Benutzt wurde das Programm von D. S. McIntosh, M. R. Peterson (Programm 3 von Programm 342, Quantum Chem. Program Exchange, Indiana Univ.).

Durch Ionenpaarbildung beeinflußte Verteilung terminaler und brückenbildender CO-Gruppen in einem anionischen Carbonylmetallcluster: Kristall- und Molekülstruktur von $\text{LiCo}_3(\text{CO})_{10} \cdot i\text{Pr}_2\text{O}^{(*)}$

Von Hans-Norbert Adams, Giuseppe Fachinetti und Joachim Strähle^(*)

Wechselwirkungen zwischen stark aciden Gegenkationen und Carbonylgruppen einkerner Carbonylmetallate in Lösungsmitteln mit relativ geringer Koordinationsfähigkeit wurden schon nachgewiesen^[1], und auch Beispiele für solche Wechselwirkungen im festen Zustand sind bekannt^[2]. Die erhöhte Reaktivität einkerner Carbonylmetallate gegenüber Alkylhalogeniden^[3a] sowie molekularem Sauerstoff^[3b] ist anhand dieser Befunde interpretiert worden. Mehrkernige Carbonylmetallate wurden jedoch noch nicht unter „sauren“ Bedingungen untersucht (z. B. in schwach koordinierenden Lösungsmitteln und mit Gegenkationen sehr hoher Ladungsdichte), vergleichbare Kation-Anion-Wechselwirkungen konnten bisher nicht beobachtet werden^[4].

Es gelang uns nun, Einkristalle des mit Diisopropylether solvatisierten $\text{LiCo}_3(\text{CO})_{10}$ als Produkt der Reaktion von $\text{LiCo}(\text{CO})_4$ mit $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ^[5] zu erhalten und seine Struktur zu bestimmen^[6]. $\text{LiCo}_3(\text{CO})_{10} \cdot i\text{Pr}_2\text{O} (1)$ besteht aus den Ionen $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ und Li^+ (Abb. 1). Die Kationen sind nahezu tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, und zwar von einem Ether-O im Abstand von 1.910(12) Å und drei Carbonyl-O [ein μ_3 -CO 1.859(10) Å und zwei μ -CO, Li—O(2-3) 1.989(10), Li—O(1-3) 2.049(10) Å] von drei verschiedenen Clustereinheiten.

[*] Prof. Dr. J. Strähle, Dipl.-Chem. H.-N. Adams
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1
Dr. G. Fachinetti [*]
Istituto di Chimica Generale dell'Università
Via Risorgimento 35, I-56100 Pisa (Italien)

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom National Research Council (C.N.R., Roma) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Prof. F. Calderazzo für Diskussionsbeiträge.

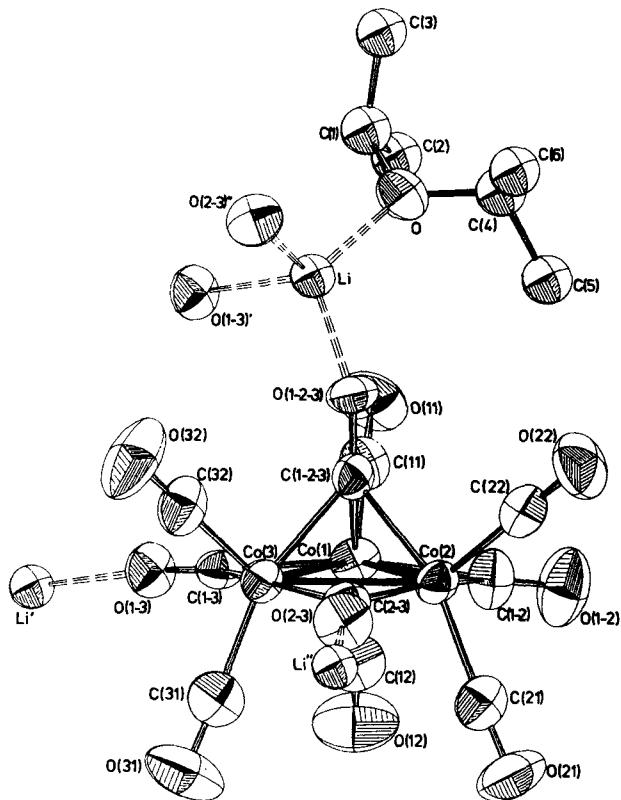


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{LiCo}_3(\text{CO})_{10} \cdot \text{iPr}_2\text{O}$ (1). Wichtige Abstände [\AA]: Co(1)-Co(2) 2.489(1), Co(1)-Co(3) 2.472(1), Co(2)-Co(3) 2.462(1); Mittelwert Co-C(terminal) 1.800; Mittelwert C-O(terminal) 1.123; Mittelwert Co-C(verbrückend) 1.956; C(1-2)-O(1-2) 1.137(8); C(1-3)-O(1-3) 1.146(7); C(2-3)-O(2-3) 1.164(7); Mittelwert Co-C(1-2-3) 2.013; C(1-2-3)-O(1-2-3) 1.190(7).

Die drei Cobaltatome bilden ein fast reguläres Dreieck, die Basis eines Tetraeders, an dessen Spitze sich das dreifach verbrückende Kohlenstoffatom C(1-2-3) befindet. Die interatomaren Abstände und Winkel des Co_3C -Clusters sind ähnlich entsprechenden Werten bei anderen Clusterverbindungen des Oxymethylidin-Typs^[7].

In Übereinstimmung mit der Röntgen-Strukturanalyse, die kantenverbrückende CO-Gruppen nachweist, zeigt das IR-Spektrum von (1) in Nujol-Suspension starke Absorptions bei 1800 cm^{-1} . Das ist im Widerspruch mit einer schwachen Carbonylabsorption, die in Ether-Lösung bei 1865 cm^{-1} beobachtet wird^[5]. Wir folgern daraus, daß lösungsmittelabhängige Gleichgewichte existieren zwischen geringen Anteilen von Clustern mit kantenverbrückenden CO-Gruppen und einem Cluster, der nur endständige CO-Gruppen aufweist.

Durch Zugabe von Tetrahydrofuran (1-3 Vol.-%) zu einer $n\text{Bu}_2\text{O}$ -Lösung von (1) wird vor Beginn der Zersetzung^[5] die Intensität der Absorption bei 1865 cm^{-1} beträchtlich verringert und das Spektrum im Frequenzbereich der dreifach verbrückenden Carbonylgruppen bei ungefähr 1580 cm^{-1} modifiziert, während im Bereich der terminalen Carbonylgruppen um 2000 cm^{-1} keine wesentliche Änderung stattfindet. Unter diesen Bedingungen wird vermutlich die Acidität von Li^+ durch Koordination an das basischere Tetrahydrofuran verringert. Im festen Zustand ist die Acidität von Li^+ viel höher, wodurch die Umwandlung der Struktur in die Form mit kantenverbrückenden Carbonylgruppen gefördert wird. Unsere Untersuchungen zeigen, daß in einem anionischen Carbonylmetallcluster drastische Strukturänderungen durch kleine Änderungen der Säure-Base-Eigenschaften des Systems hervorgerufen werden können.

Experimentelles

1.3 g analysenreines $\text{LiCo}_3(\text{CO})_{10} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ werden in 20 ml Diisopropylether gelöst, die Lösung wird unter verminderter Druck auf ungefähr 5 ml eingeengt. Nach Zugabe von 100 ml *n*-Hexan und Filtration scheiden sich langsam 0.5 g $\text{LiCo}_3(\text{CO})_{10} \cdot \text{iPr}_2\text{O}$ als schwarze Kristalle ab. Alle Operationen müssen unter gereinigtem Argon ausgeführt werden.

Eingegangen am 15. Oktober 1979 [Z 462]

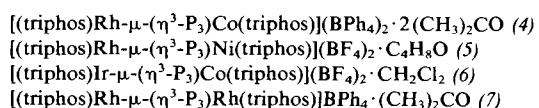
- [1] W. F. Edgell, J. Lyford, A. Barbetta, C. I. Jose, J. Am. Chem. Soc. 93, 6403 (1971); W. F. Edgell, J. Lyford, ibid. 93, 64 (1971); M. Y. Daresbourg, D. J. Daresbourg, D. Burns, D. A. Drew, ibid. 98, 3127 (1976).
- [2] G. Fachinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, A. R. Zanazzi, Inorg. Chem. 17, 3002 (1978); H. B. Chin, R. Bau, J. Am. Chem. Soc. 98, 2434 (1976).
- [3] a) J. P. Collman, R. G. Finke, J. N. Cawse, J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 99, 2515 (1977); b) M. Daresbourg, H. Barros, C. Borman, ibid. 99, 1647 (1977).
- [4] E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Bricker, W. R. Pretzer, Chem. Rev. 79, 91 (1979); P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, Adv. Organomet. Chem. 14, 98 (1976).
- [5] G. Fachinetti, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 396.
- [6] Monoklin, P_2/c , $a = 11.322(2)$, $b = 11.943(3)$, $c = 16.557(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91.72(1)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.68 \text{ g/cm}^3$; Einkristalldiffraktometer CAD 4, Mo K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator). Intensitätsmessung bis $2\theta = 50^\circ$ (halbe Kugel, 8511 Reflexe). Mitterung über die äquivalenten Reflexe ergab 3026 beobachtete, symmetrieeunabhängige Intensitätswerte, 15 Reflexe wurden wegen asymmetrischen Untergrunds ausgeschieden; Programmsystem zur Strukturbestimmung SHELX-76, Verfeinerung bis $R = 0.0758$ ($R_w = 0.0487$, $w = 0.058/\sigma^2(F) + 0.002 F^2$).
- [7] B. Stutte, V. Bätzsel, R. Boese, G. Schmid, Chem. Ber. 111, 1603 (1978); V. Bätzsel, Z. Naturforsch. B 31, 342 (1976); V. Bätzsel, U. Müller, R. Allmann, J. Organomet. Chem. 102, 109 (1975); G. Schmid, V. Bätzsel, B. Stutte, ibid. 113, 67 (1976); F. Klanberg, W. B. Asken, L. J. Guggenberger, Inorg. Chem. 7, 2265 (1968).

Tripeldecker-Komplexe von 4d- und 5d-Metallen mit *cyclo*-Triphosphor als μ,η^3 -Ligand: Struktur und magnetische Eigenschaften

Von Claudio Bianchini, Massimo Di Vaira, Andrea Meli und Luigi Sacconi^(*)

Nach der Synthese ein- und zweikerniger Komplexe von 3d-Metallen mit dem Liganden *cyclo*-Triphosphor ($\eta^3\text{-P}_3$)^[1] versuchten wir jetzt auch entsprechende Verbindungen der 4d- und 5d-Metalle herzustellen.

Durch Umsetzung von weißem Phosphor (P_4) mit $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]$ (1) oder $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ in Gegenwart von 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (triphos) erhielten wir zunächst die einkernigen Komplexe $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-P}_3)]$ mit $\text{M} = \text{Rh}$ (2) bzw. $\text{M} = \text{Ir}$ (3)^[2]. Diese Verbindungen reagieren mit (1) oder Cobalt(II)- sowie Nickel(II)-tetrafluoroborat in Gegenwart von triphos (und wo erforderlich auch von NaBPh_4) weiter zu den zweikernigen Komplexen



deren Kationen eine Tripeldecker-Struktur besitzen, wobei sich *cyclo*-Triphosphor als brückenbildender *trihapto*-Ligand in der Mitte befindet. Die Salze (4), (5) und (6) sind 1:2-Elektrolyte, das homonucleare (7) ist ein 1:1-Elektrolyt. Alle sind im festen Zustand luftbeständig, in Lösung jedoch instabil. Die Verbindungen (4) und (6) sind paramagnetisch, ihr

[*] Prof. Dr. L. Sacconi, Dr. C. Bianchini, Dr. M. Di Vaira, Dr. A. Meli
Istituto di Chimica Generale e Inorganica dell'Università, Laboratorio
CNR
Via J. Nardi 39, I-50132 Firenze (Italien)