

ren^[1], als Vorläufer hochdisperser Metallkatalysatoren oder auf anderen Gebieten Anwendung finden^[2]. Die radikalisch initiierte Copolymerisation mit metallorganischen Monomeren, bei denen Alkenylreste an η^5 - oder η^6 -koordinierte aromatische Liganden gebunden sind, ist gut dokumentiert^[3]. Wir fanden nun, daß das bifunktionelle Monomer **1** unter γ -Bestrahlung mit Dimethylacrylamid (DMAA) in Gegenwart von *N,N'*-Methylenbisacrylamid (MBAA) als vernetzendem Agens zu einem festen Polymer „Pd-Pol“ copolymerisiert werden kann.



1 wird in hoher Ausbeute als weißes mikrokristallines Pulver^[4] aus $[PdCl_2(NCPh)_2]$ und 3-Isocyanpropylacrylat in $C_2H_4Cl_2$ bei Raumtemperatur erhalten^[5]. Ein Intermediat wird bei dieser Reaktion nicht beobachtet. **1** ist luftstabil und schmilzt bei 72–73 °C; in Argonatmosphäre entsteht dabei eine Phase, die bis 180 °C stabil ist (DSC-Kontrolle). Bei 180–240 °C polymerisiert die geschmolzene Phase ($\Delta H = -39 \text{ kcal mol}^{-1}$). Charakteristisch für **1** ist im IR-Spektrum eine doppelte Absorptionsbande bei 2265 cm^{-1} (Maxima bei 2271 und 2256 cm^{-1}), welche für einen *cis*-[Pd(CNR)₂]-Komplex spricht^[6]. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1** wurde durch die Röntgenstrahl-induzierte Polymerisation der Probe verhindert.

1 wird Röntgenstrahl-induziert mit DMAA bei –78 °C in Gegenwart von Wasser und Spuren MBAA copolymerisiert; das Polymer wird in Form von Mikrokristallen abgeschieden^[7]; es wird ein Polymerisationsumsatz von 95% erreicht. Ähnliche Resultate werden mit *cis*-[PdCl₂(PPh₃)(CN(CH₂)₃OC(O)-CH=CH₂)]^[8] als Monomer erzielt. Die Anwesenheit der beiden bei ca. 2216 cm^{-1} zentrierten Banden im IR-Spektrum von Pd-Pol legen den Erhalt der *cis*-[Pd(CNR)₂]-Einheit im Copolymer nahe.

Die bathochrome Verschiebung ($\Delta\tilde{\nu} = 49 \text{ cm}^{-1}$) ist ähnlich der beim Übergang von $[Pd(NCCH_3)_4]^{2+}$ zu $[Pd(NC-\textcircled{O})_4]^{2+}$ ^[9]. Pd-Pol wird in Form von Perlen von ungefähr 0.2 mm Durchmesser mit einer nicht übermäßig porösen Struktur erhalten. Sie quellen beträchtlich in Methanol, Dichlormethan, Wasser und Aceton (Gleichgewichts-Quellungsgrad etwa 100%), jedoch nur in sehr begrenztem Umfang in Diethylether und Tetrahydrofuran. Die Röntgenstrahl-Mikrosonden-Analyse läßt eine ziemlich einheitliche Metallverteilung in den polymeren Kugeln erkennen. Der niedrige Pd-Gehalt im Pd-Pol wird entweder durch die Annahme, daß **1** weniger reaktiv ist als andere Comonomere, oder, und dies ist wahrscheinlicher, durch das teilweise Abscheiden aus der Reaktionsmischung erklärt, wenn diese auf die Temperatur abgekühlt wird, bei der die Polymerisation durchgeführt wird^[7].

Pd-Pol wurde als Katalysator bei der Hydrierung von Phenylacetylen, Styrol und Nitrobenzol in Methanol bei Raumtemperatur und Normaldruck getestet. Er zeigte eine gute Aktivität, ließ sich leicht abtrennen und konnte wiederverwendet werden. Nach 24 h wurden Wechselzahlen von 500 bis 900 erhalten (nicht optimiert). Nach dem ersten Katalyseversuch läßt das IR-Spektrum von Pd-Pol das vollständige Verschwinden der Pd(CNR)-Einheit erkennen, was die Reduktion von Pd^{II} zu Pd⁰ nahelegt. Dies wird durch einen Vergleichstest belegt, in dem die Reduktion von **1** zu metallischem Palladium in Methanol unter Wasserstoff bei gleichen Reaktionsbedingungen nach vergleichbarer Reaktionszeit stattfindet.

Die Reaktionsmischung ist nach dem Abtrennen des Katalysators nicht aktiv, d. h. der polymere Katalysator verliert kein Metall. Angesichts der hohen Reaktivität von Isocyaniden mit Metallkomplexen^[10, 11], besonders Metallhalogeniden

den, ist dieser Weg zu polymeren Metallkatalysatoren ausbaufähig.

Experimentelles

Synthese des Monomers: Zu einer Lösung von $[PdCl_2(NCPh)_2]$ (1.3 g, 3.4 mmol) in 5 mL Dichlorethan wird eine Lösung von 3-Isopropylacrylat (1.43 g, 10.3 mmol) im gleichen Lösungsmittel (5 mL) unter kräftigem Rühren zugesetzt. Es wird ein sofortiger Farbwechsel von bräunlichgelb nach gelb beobachtet. Die Lösung wird 15 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel auf ungefähr 5 cm³ reduziert. Dann werden langsam 40 cm³ Diethylether unter Rühren zugesetzt. Ein gelber Niederschlag (1.97 g) setzt sich ab, der in einer geringen Menge Dichlorethan gelöst und aus Diethylether zu einem weißen mikrokristallinen Pulver umkristallisiert wird (Ausbeute: 75%).

Synthese von Pd-Pol: Eine Mischung von 0.18 g **1**, 0.79 g DMAA, 0.05 g MBAA und 0.56 g Wasser wird mit einer Spritze (Kanüle, innerer Durchmesser ca. 0.45 mm) tropfenweise in ein zylindrisches Pyrex-Gefäß (äußerer Durchmesser: 2.5 cm) eingespritzt, in dem sich ein Überschuß von Petrolether befindet, der auf –78 °C gehalten wird [7]. Das System wird anschließend mit Gammastrahlen einer ⁶⁰Co-Quelle (0.50 Gy s⁻¹) 17 h bestrahlt. Es werden perlenartige grünelbe Polymerpartikel gewonnen, die mit Ethanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. $\tilde{\nu}_{NC} = 2237(w)$, 2200(w, sh). Elementaranalyse: C: 49.20 (56.10), H: 7.93 (8.05), N: 11.07 (12.92), Pd: 2.5 (4.10), Cl: 151% (2.76%); die Werte in Klammern errechnen sich bei vollständiger Polymerisation.

Katalytische Reaktionen: Die Reaktionen werden in zylindrischen 100-cm³-Gefäßen unter kräftigem magnetischen Rühren durchgeführt. Die Reaktionsmischungen werden volumetrisch hergestellt, durch dreimaliges Ausfrieren und Begasen mit H₂ sauerstofffrei gemacht und schließlich bei Atmosphärendruck mit Wasserstoff gesättigt. Die Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Die Reaktionsmischung wird vom Katalysator 30 min nach Beendigung der Reaktion abpipettiert; der Katalysator wird anschließend mit Methanol gewaschen.

Eingegangen am 30. Juni,
veränderte Fassung am 28. Dezember 1989 [Z 3416]

- [1] G. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York 1980.
- [2] C. U. Pittmann, Jr., C. E. Carrasco, *Appl. Polym. Proc. Am. Chem. Soc. Symp. O. A. Battista Appl. Polym. Sci.* 1987, Plenum, New York 1988.
- [3] F. R. Hartley: *Supported Metal Complexes*, Reidel, Dordrecht 1985.
- [4] FT-IR: $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2271, 2256(\text{m, s, cis-Pd(CNR)}_2), 1717(\text{s, C=O}), 1614(\text{w, C=C})$. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, TMS intern): $\delta = 6.51-5.81$ (CH₂=CH–), 4.33 (t, CH₂O), 4.1–3.9 (m, CH₂N), 2.4–2.1 (m, –CH₂–), $F_p = 69-71$ °C.
- [5] B. Corain, M. Zecca, F. O. Sam, S. Lora, G. Palma, A. C. Veronese, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10 (1989) 697.
- [6] L. Malatesta, F. Bonati: *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley, New York 1969, S. 158.
- [7] M. Carenza, S. Lora, G. Palma, E. Bocci, R. Largajolli, F. M. Veronese, *Radiat. Phys. Chem.* 31 (1988) 657.
- [8] U. Casellato, B. Corain, M. Zecca, R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Graziani, *Inorg. Chim. Acta* 156 (1989) 165.
- [9] B. Corain, M. Zecca, S. Rancan, G. Palma, S. Lora, *J. Mol. Catal.* 55 (1990) 209.
- [10] B. Corain, M. Zecca, R. A. Michelin, M. Mozzon in U. Schubert (Hrsg.): *Advances in Metal-Carbene Chemistry*, Kluwer, Dordrecht 1989, S. 75.
- [11] E. Singleton, H. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1984) 209.

$[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-CNMe})(\mu_3\text{-I})(\text{CNMe})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2] \text{I}$, ein *triangulo*-Nickelcluster mit einem neuartig symmetrisch gebundenen linearen $\mu_3\text{-}\eta^1\text{-Isocyanid-Liganden}^{**}$

Von Kevin S. Ratliff, Gregory K. Broeker, Phillip E. Fanwick und Clifford P. Kubiak*

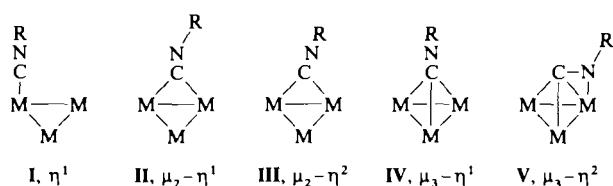
Das Interesse für die Wechselwirkungen zwischen kleinen ungesättigten Molekülen und Metallclustern ist nach wie vor

[*] Prof. C. P. Kubiak [*], K. S. Ratliff, G. K. Broeker, P. E. Fanwick
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)

[+] Research Fellow der Alfred P. Sloan Foundation 1987–1991

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NSF) gefördert (CHE-8707963).

groß. Während die Reaktionen von Kohlenmonoxid mit Metallclustern und -oberflächen intensiv untersucht wurden, ist allerdings den isoelektronischen Isocyaniden CNR nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden. Isocyanide können an Dreikern-Cluster unter Bildung der fünf Strukturen **I–V** gebunden werden.



Muettties hat gefunden, daß Methylisocyanid an Nickeloberflächen η^2 -artig (Typ **V**) gebunden ist, wobei eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom des Isocyanids und der Metallocberfläche stattfindet^[1]. Cluster mit der Wechselwirkung des Typs **V** sind jedoch nur wenige beobachtet worden. In $[\text{Pt}_7(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC})_{12}]^{[2]}$, $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NC})_2]^{[3]}$ und $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{CN}t\text{Bu})]^{[4]}$ liegen sämtlich $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Isocyanide vor. Der Cluster $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{14}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ enthält ein Isocyanid, das $\mu_5\text{-}\eta^2$ -artig an alle fünf Rutheniumatome gebunden ist und als Sechselektronen-Donor fungiert^[5]. Bei all diesen Clustern mit Isocyanid-Liganden haben die verbrückenden Isocyanide eine η^2 -Koordination mit einer beträchtlichen Wechselwirkung zwischen den Isocyanid-Stickstoffatomen und den Metallatomen. *Fortune* et al. haben die Kristallstruktur von $[\text{Co}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\mu_3\text{-CNC}_6\text{H}_{11})(\mu_3\text{-S})]$ beschrieben, die jedoch nur auf $R = 0.092$ und $R' = 0.120$ verfeinert wurde und keine Hinweise auf signifikante Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom und den drei Cobaltatomen zeigt^[6]. Die Isocyanid-CNC-Bindungswinkel von 141° und 129° für die beiden unabhängig verfeinerten Isomere des Cobaltclusters entsprechen jedoch nicht den Erwartungen. Wenn ein überdachendes Isocyanid wirklich symmetrisch an einen *triangulo*-Cluster gebunden ist, sind die π^* -Orbitale des μ_3 -CNR-Liganden entartet, und es sollte keine Abwinkelung des Isocyanids auftreten.

Wir berichten hier über das erste Beispiel eines symmetrischen, linearen Isocyanids vom $\mu_3\text{-}\eta^1$ -Typ **IV**. Es sind mehrere symmetrische $\mu_3\text{-}\eta^1$ -CO-Cluster bekannt. Hierzu gehören $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-CO})(\text{dppm})_3]^{2\oplus}$ (dppm = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$)^[7], $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-CO})(\text{dppm})_3]^{2\oplus}$ ^[8] und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\mu_3\text{-CO})_2]^{[9]}$, in dem das Ni_3 -Dreieck auf beiden Seiten von einem CO-Liganden überdacht ist. $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-CO})(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)_4]\text{-}[\text{Na}(\text{NCB}_3)_3]_2$, ein koordinativ ungesättigter $\mu_3\text{-}\eta^1$ -CO-Nickelcluster, wurde vor kurzem von *Puddephatt* et al. dargestellt^[10]. Dieses neuere Ergebnis und unsere Befunde deuten stark darauf hin, daß sich Diphosphino-Liganden zur Stabilisierung von *triangulo*-Ni₃-Clustern mit ungewöhnlichen Eigenschaften verwenden lassen.



Der zweikernige Ni⁰-Komplex **1** reagiert mit Elektrophilen und anderen Metall-Ionen sowohl durch Angriff an den μ -CNMe-Liganden^[11, 17] als auch durch Angriff an den Metallzentren^[12, 13]. Die Reaktion von **1** mit CH_2I_2 in Toluol bei 50°C ergibt den *triangulo*-Cluster **2** in hoher Ausbeute^[14].



Das IR-Spektrum zeigt eine starke Bande für terminale Methylisocyanid-Liganden bei 2170 cm^{-1} . Verglichen mit

$\tilde{\nu}(\text{CN}) = 1550\text{ cm}^{-1}$ für $[\text{Co}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\mu_3\text{-CNC}_6\text{H}_{11})(\mu_3\text{-S})]$ ^[6] tritt die $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Bande des μ_3 -CNMe-Liganden mit 1943 cm^{-1} bei ungewöhnlich hoher Energie auf^[15]. Der Ersatz des μ_3 -CNMe-Liganden durch $^{13}\text{CNMe}$ ergab $\tilde{\nu}({}^{13}\text{CN}) = 1910\text{ cm}^{-1}$. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** in CD_3CN deutet auf zwei nicht äquivalente Methylisocyanid-Liganden im Verhältnis von 2:1 ($\delta = 3.17$ und 3.70). Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **2** ist das eines AA'BB'-Spinsystems mit einem Signal-Mittelpunkt bei $\delta = 0.5$, was für einen dppm-Komplex mit asymmetrischer Koordination charakteristisch ist. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsame Diffusion von Et_2O in eine Acetonlösung von **2** erhalten. Abbildung 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung von **2**^[16].

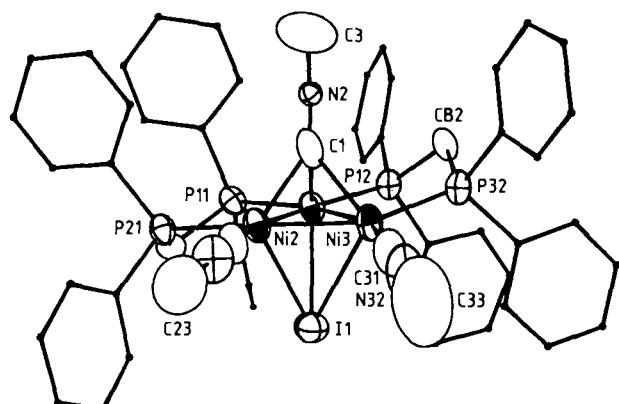


Abb. 1. Struktur des Kations von **2** (ORTEP-Darstellung).

Das auffälligste Merkmal des Clusters ist der symmetrisch dreifach verbrückende Methylisocyanid-Ligand. Das überdachende Isocyanid ist mit $\text{C}-\text{N}-\text{C} = 170(1)^\circ$ praktisch linear. Der Rest des Clusters besteht aus einem dreikernigen Nickel-Rumpf mit ähnlichen Ni-Ni-Abständen ($d_{\text{Ni-Ni}}$ (Mittelwert) = $2.38(1)\text{ \AA}$), was mit einem $\text{Ni}_3^{2\oplus}$ -Rumpf mit starken Bindungen in Einklang ist. Ni1 ist durch zwei dppm-Liganden mit Ni2 und Ni3 verbrückt. Sowohl an Ni2 als auch an Ni3 ist je ein Isocyanid-Ligand terminal gebunden, wo-

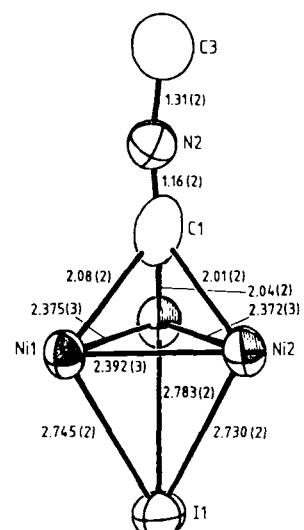


Abb. 2. Zentraler Teil von **2** mit Bindungslängen. Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: Ni1-Ni2-Ni3 59.79(8), Ni2-Ni1-Ni3 59.68(8), Ni2-Ni3-Ni1 60.53(8), Ni1-C1-Ni2 71.5(6), Ni2-C1-Ni3 71.6(6), Ni3-C1-Ni1 70.4(6), Ni-I-Ni 51.2(5) (Mittelwert), C1-N2-C3 170(1).

durch sich ein annähernd planares $[\text{Ni}_3\text{L}_6]^{2+}$ -Gerüst ergibt. Das Ni_3 -Dreieck ist auf einer Seite von einem μ_3 -Iodid überdacht ($d_{\text{Ni}-\text{I}}$ (Mittelwert) = 2.75(3) Å) und auf der anderen von einem μ_3 -CNMe-Liganden ($d_{\text{Ni}-\text{C}}$ (Mittelwert) = 2.04(4) Å). Abbildung 2 zeigt den zentralen Teil des Clusters und die zugehörigen Bindungslängen.

Vorläufige Untersuchungen zur Reaktivität deuten darauf hin, daß das überdachende Iodid für die Stabilität des Clusters erforderlich ist. So reagiert **1** beispielsweise mit CH_2Br_2 in Toluol unter Bildung eines Niederschlags, der sich in allen Lösungsmitteln zersetzt. Ähnlich führt die Abstraktion von I^- aus **2** mit zwei Äquivalenten $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ zum Abbau des Clusters unter Bildung von $[\text{Ni}_2(\text{MeNC})_3(\text{dppm})_2]^{2+}$ ^[17] und einer nicht identifizierten Nickelverbindung. Das überdachende Iodid wirft auch eine interessante Frage bezüglich der Elektronenzahl des Clusters auf. Betrachtet man das überdachende I^- als einen Zweielektronen-Donor, wäre die resultierende Cluster-Elektronenzahl 44 und der Cluster demzufolge koordinativ ungesättigt. Das dreifach verbrückende I^- könnte jedoch auch als Vier- oder gar Sechselektronen-Donor fungieren. Alle bis jetzt bekannten Beispiele von Nickelclustern sind mit 48 oder mehr Elektronen koordinativ gesättigt^[10]. Der Cluster **2** erreicht eine koordinative Absättigung auch ohne die übliche $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-Isocyanidbindung}$ (Typ V), wenn man I^- als einen Sechselektronen-Donor ansieht. MO-Berechnungen könnten Klarheit über die Natur der Donor/Acceptor-Beziehung zwischen dem überdachenden Iodid und dem ungewöhnlichen $\mu_3\text{-}\eta^1\text{-Isocyanid}$ schaffen.

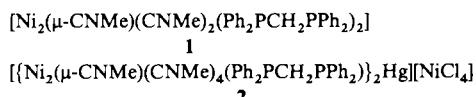
Eingegangen am 31. Mai 1989,
veränderte Fassung am 9. Januar 1990 [Z 3367]

- [1] E. L. Muettterties: *New Horizons in Catalysis: Proc. 7th Int. Cong. Catal.*, Tokio, 30. Juni–4. Juli 1980, S. 36.
- [2] Y. Yamamoto, K. Aoki, H. Yamazaki, *Organometallics* 2 (1983) 1377.
- [3] C. R. Eady, P. D. Gavens, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta, M. J. Mays, A. G. Orpen, A. V. Rivera, G. M. Sheldrick, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* 149 (1978) C43.
- [4] M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 353.
- [5] M. I. Bruce, J. G. Matisons, J. R. Rodgers, R. C. Wallis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1070.
- [6] J. Fortune, A. R. Manning, F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1071.
- [7] G. Ferguson, B. R. Lloyd, R. J. Puddephatt, *Organometallics* 5 (1986) 344.
- [8] L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, B. R. Lloyd, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1336.
- [9] E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.* 91 (1958) 1725.
- [10] G. Ferguson, M. C. Jennings, H. A. Mirza, R. J. Puddephatt, persönliche Mitteilung.
- [11] D. L. DeLaet, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Organometallics* 5 (1986) 1807.
- [12] J. Ni, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2017.
- [13] H. P. Kim, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *J. Organomet. Chem.* 346 (1988) C 39.
- [14] Der Komplex **2** läßt sich mit 80% Ausbeute auch durch direkte Reaktion von **1** mit wasserfreiem NiI_2 herstellen.
- [15] Diese Zuordnung ist durch die vor kurzem erfolgte Darstellung und Kristallstrukturuntersuchung von $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-MeNC})(\mu_3\text{-I})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_3]^{2+}$, in dem nur ein $\mu_3\text{-}\eta^1\text{-MeNC-Ligand}$ mit $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 1922 \text{ cm}^{-1}$ vorliegt, bestätigt worden: K. S. Ratliff, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Polyhedron*, im Druck.
- [16] Kristallstrukturdaten für **2**: $\text{C}_{56}\text{H}_{33}\text{Ni}_3\text{I}_2\text{N}_3\text{P}_4$, $M = 1321.90$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 19.730(4)$, $b = 24.659(4)$, $c = 12.536(3)$ Å, $V = 6054(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{erf.}} = 1.450 \text{ g cm}^{-3}$. Kristallabmessungen: $0.56 \times 0.22 \times 0.08 \text{ mm}^3$. Die Struktur wurde mit MULTAN-Least-Squares-Fourier-Methode gelöst und bis zu R - und R_w -Werten von 0.061 bzw. 0.080 verfeinert (608 Variable, 3873 beobachtete Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung). Empirische Absorptionskorrektur, $\mu = 20.76 \text{ cm}^{-1}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54157, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] D. L. DeLaet, R. Del Rosario, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 754.

$[\{\text{Ni}_2(\mu\text{-CNMe})(\text{CNMe})_4\text{-}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Hg}\}[\text{NiCl}_4]$, ein spirocyclischer Ni_4Hg -Cluster mit einem Hg^{II} -Zentrum **

Von *Jinkang Gong, Jean Huang, Phillip E. Fanwick* und *Clifford P. Kubiak**

Metall-Metall-Bindungen zwischen zwei oder mehr verschiedenen Metallatomen sind grundlegend von Interesse. Die chemischen und physikalischen Konsequenzen der Verknüpfung verschiedener Metallatome auf molekularer Ebene können sein: gekoppelte Reaktivität, Ladungstrennung im angeregten Zustand und ungewöhnliche magnetische Eigenschaften. Die Lewis-Basizität des N-Atoms vom μ -Isocyanid-Liganden des Komplexes **1** ist gut dokumentiert^[11]. Metallierungen von **1** liefern Verbindungen mit einer überraschenden Strukturvielfalt. So führt z. B. die Metallierung von **1** mit $[\text{Pd}(\text{CNMe})_4]^{2+}$, $(\text{PPh}_3)_2\text{AuCl}$ oder NiI_2 zu linearen dreikernigen Ni-Pd-Ni ^[2a], linearen zweikernigen Ni-Au ^[2b] bzw. *triangulo*- Ni_3 -Gerüsten^[2c, d]. Der Ni_2 -Komplex **1** kann also entweder durch Angriff am μ -Liganden^[11] oder an einem Metallatom^[2, 3] reagieren. Hier berichten wir über die Reaktion von **1** mit HgCl_2 , bei der ein äußerst ungewöhnliches Metallierungsprodukt entsteht.



Die Reaktion von **1** mit HgCl_2 (Molverhältnis 1:1) in THF bei 25 °C führt in 12 h zum Ni_4Hg -Cluster **2** in 25% Ausbeute. **2** konnte auch quantitativ durch die direkte Reaktion von $\text{Ni}(\text{CNMe})_4$, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ und HgCl_2 (Molverhältnis 5:2:2) in THF gewonnen werden. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt, daß sowohl terminale ($\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2151 \text{ vs}$) als auch verbrückende Isocyanid-Liganden ($\tilde{\nu}(\text{CN}) = 1737, 1718 \text{ cm}^{-1}$) vorliegen. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum be-

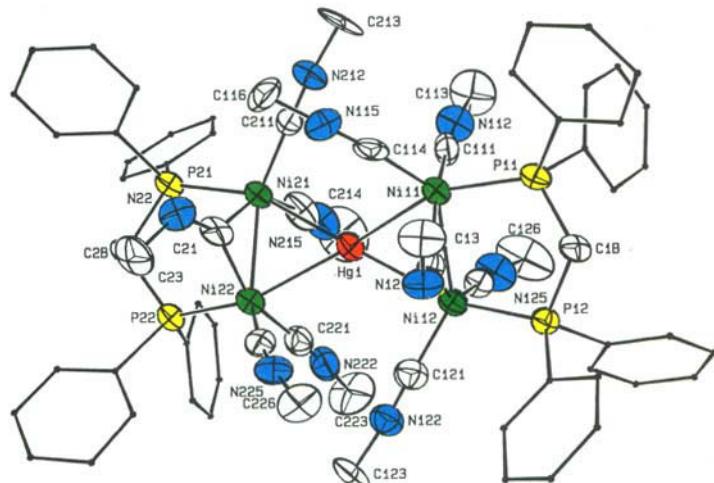


Abb. 1. Struktur des Kations von **2** (ORTEP-Darstellung): Hg (rot), Ni (grün), P (gelb), N (blau), C (schwarz). Ausgewählte Abstände [Å] und -winkel [°]: N22-C21 1.23(2), N22-C221 1.18(2), N225-C224 1.17(2), Ni12-C121 1.86(2); Ni11-C11 1.21(2), Ni11-Ni12 82.1(6), Ni21-C21-Ni22 82.6(7), Hg1-Ni11-Ni12 62.40(6), Hg1-Ni12-Ni11 62.48(6), Hg1-Ni21-Ni11 62.15(6), Hg1-Ni22-Ni21 62.75(6).

[*] Prof. Dr. C. P. Kubiak, J. Gong, J. Huang, P. E. Fanwick
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-8707963) und der NASA (NAG-3-977) gefördert. J. H. dankt der Upjohn Corporation für ein Stipendium.