

ArH), 8.10 (s, 4 H, Terephthalat), 8.16 (dd,  $J = 8.78, 0.98$  Hz, 4 H; ArH), 8.50 (d,  $J = 8.78$  Hz, 4 H; ArH);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6\text{DMSO}$ , 20 mM, 30 °C, TMS):  $\delta = 42.78, 43.55, 44.69, 45.32, 49.77, 125.08, 126.41, 126.43, 129.14, 129.84, 129.89, 137.38, 137.66, 148.12, 171.21$ . C,H,N-Analyse für  $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_{10}\text{O}_{11} \cdot \text{BF}_4^- \cdot \text{ClO}_4^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : ber.: C 49.48, H 5.43, N 11.10; gef.: C 49.43, H 5.49, N 11.03.

[6] Kristalldaten von **6** ·  $\text{BF}_4^- \cdot \text{ClO}_4^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : Gelber, prismatischer Kristall ( $0.2 \times 0.15 \times 0.05$  mm $^3$ ), Rigaku-AFC7R-Diffraktometer, Graphitmonochromator, 12 kW-Generator mit rotierender Anode. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und erweiterten Fouriertechniken gelöst. Einige Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die anderen isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit einbezogen, aber nicht verfeinert.  $\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{N}_{10}\text{O}_{11} \cdot \text{BF}_4^- \cdot \text{ClZn}_2$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4),  $a = 9.406(2)$ ,  $b = 29.651(2)$ ,  $c = 10.766(2)$  Å,  $\beta = 111.7641^\circ$ ,  $V = 2788.6(4)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.503$  g cm $^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 120.2^\circ$ ,  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54178$  Å),  $\mu = 21.99$  cm $^{-1}$ ,  $T = 20.0$  °C, Scantyp  $\omega/2\theta$ , Verfeinerung mit Volle-Matrix-Kleinste-Quadrat-Methode. Der letzte Cyclus dieser Verfeinerung basierte auf 3572 gemessenen Reflexen:  $R = 0.047$  und  $R_w = 0.070$ . Alle Berechnungen wurden mit dem Programm paket teXsan [7] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[7] teXsan: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation (1985, 1992).

[8] Die Verbindung wurde nach einem modifizierten Verfahren [3b] mit  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  statt  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hergestellt.

## $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektroskopie an Phosphanübergangsmetall-Komplexen: „J-Recoupling“ zwischen chemisch äquivalenten $^{31}\text{P}$ -Kernen in polykristallinen Verbindungen des Typs $\text{trans}-[(\text{R}_3\text{P})_2\text{MX}_2]$ , M = Pd, Pt\*\*

Elke Klaus und Angelika Sebald\*

Spektroskopische Eigenschaften von Übergangsmetall-Komplexen sind in vielen Bereichen der Chemie von Interesse. Für Phosphan-Pd- und -Pt-Komplexe ist die NMR-Spektroskopie in Lösung seit langem ein bewährtes analytisches Werkzeug zur Charakterisierung von Strukturen und Bindungsverhältnissen<sup>[1]</sup>. Hochauflösende Festkörper-NMR-Methoden wie Kreuzpolarisation in Kombination mit „Magic Angle Spinning“ (CP/MAS-NMR)<sup>[2]</sup> werden immer häufiger eingesetzt und sind eine zusätzliche Quelle für Informationen, die weder aus Lösungs-NMR-Studien noch aus Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchungen zugänglich sind. Besonders der  $^{31}\text{P}$ -Kern wird häufig eingesetzt, da es normalerweise unproblematisch ist,  $^{31}\text{P}$ -MAS- oder -CP/MAS-NMR-Spektren von polykristallinen Festkörpern zu erhalten. Eine große und weiterhin zunehmende Zahl von Publikationen, die sich mit der  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektroskopie von Phosphanübergangsmetall-Komplexen beschäftigen, belegt dies eindrucksvoll<sup>[3]</sup>. Wir diskutieren hier  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektren quadratisch-planarer Pd<sup>II</sup>- und Pt<sup>II</sup>-Komplexe des Typs  $\text{trans}-[(\text{R}_3\text{P})_2\text{MX}_2]$ , in denen die beiden Phosphoratome kristallographisch äquivalent sind. Die beiden Phosphanliganden R<sub>3</sub>P in diesen Komplexen bilden ein homonucleares  $^{31}\text{P}$ -Spinpaar. Die Festkörper-NMR-Eigenschaften

homonuclearer Spinpaare unter MAS-Bedingungen waren in letzter Zeit das Thema intensiver theoretischer und experimenteller NMR-Untersuchungen<sup>[4]</sup>. Wir wollen zeigen, daß scheinbar minimale, unwichtige chemische Modifikationen in Verbindungen des Typs  $\text{trans}-[(\text{R}_3\text{P})_2\text{MX}_2]$  die MAS-NMR-Eigenschaften des entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -Spinpaars drastisch verändern können und daß deshalb die verlässliche Interpretation von routinemäßig erhältlichen  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektren solcher Verbindungen auf die Betrachtung orientierungsabhängiger Wechselwirkungen im  $^{31}\text{P}$ -Spinpaar nicht verzichten kann.

Unsere  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Resultate für die Verbindungen  $\text{trans}-[(\text{R}_3\text{P})_2\text{MX}_2]$  **1** (M = Pd) und **2** (M = Pt) sind in Tabelle 1

Tabelle 1.  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Ergebnisse für die Komplexe **1** und **2** [a].

Komplex	$\delta_{\text{iso}}$ [b] [Hz]	$^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ [Hz]	$^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ [Hz]	$\sigma_{11}$	$\sigma_{22}$	$\sigma_{33}$	$\eta$ [c]
$\text{trans}-[(\text{PEt}_3)_2\text{PdCl}_2]$ <b>1a</b>	18.3			16	5	-76	0.2
$\text{trans}-[(\text{PnBu}_3)_2\text{PdCl}_2]$ <b>1b</b>	10.9		537	16	9	-57	0.2
$\text{trans}-[(\text{PEt}_3)_2\text{PtCl}_2]$ <b>2a</b>	13.0	2393		60	-4	-95	0.8
$\text{trans}-[(\text{PnBu}_3)_2\text{PtCl}_2]$ <b>2b</b>	5.6	2414	437	53	0	-70	0.8
$\text{trans}-[(\text{PEt}_3)_2\text{PtHCl}]$ <b>2c</b>	26.1	2673		13	-18	-74	0.6
$\text{trans}-[(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{SC}\equiv\text{C}/\text{Bu})_2]$ <b>2d</b>	15.5	2537		52	-6	-92	0.6
$\text{trans}-[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{SC}\equiv\text{C}/\text{Bu})_2]$ <b>2e</b>	30.0	2807	447				
		35.0	3112				

[a] Alle  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektren wurden auf Bruker-MSL-100-, -MSL-300- oder -MSL-500-NMR-Spektrometer unter Verwendung von Standard-CP/MAS-Probenköpfen erhalten. Experimentelle Parameter: Kontaktzeiten 0.3–1.5 ms, Wartezeiten 2–10 s, MAS-Frequenzen 0.8–12 kHz;  $\delta_{\text{iso}}$  und  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  wurden aus Spektren mit hoher MAS-Frequenz bestimmt. [b] Relativ zu externer  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\delta = 0$ ). [c] Haeberlens Notation [6] wird zur Charakterisierung der Abschirmungstensor-Komponenten verwendet:  $\delta_{\text{iso}} = -\sigma_{\text{iso}}$ ;  $|\sigma_{33} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{11} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{22} - \sigma_{\text{iso}}|$ ;  $\eta = (\sigma_{22} - \sigma_{11})(\sigma_{33} - \sigma_{\text{iso}})^{-1}$ .

zusammengefaßt; auch die Komponenten der  $^{31}\text{P}$ -Abschirmungstensoren für **1** und **2** finden sich dort. Der allgemeine Hamilton-Operator für ein homonucleares Spinpaar – wie etwa die beiden  $^{31}\text{P}$ -Kerne in **1** und **2** – ist gemäß (a) definiert, wobei

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{\text{cs}} + \mathcal{H}_J + \mathcal{H}_{\text{DD}} \quad (\text{a})$$

$\mathcal{H}_z$  die Zeeman-Wechselwirkung,  $\mathcal{H}_{\text{cs}}$  die Abschirmung,  $\mathcal{H}_{\text{DD}}$  die homodipolare und  $\mathcal{H}_J$  die indirekte homonucleare Spin-Spin-Kopplung ( $J$ -Kopplung) bezeichnen. Die Werte von  $\mathcal{H}_{\text{cs}}$ ,  $\mathcal{H}_{\text{DD}}$  und  $\mathcal{H}_J$  sind von der Orientierung der Spins zum externen statischen Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  abhängig. Für sich rasch und isotrop reorientierende Moleküle (wie etwa in nichtviskosen Lösungen) werden  $\mathcal{H}_z$  und  $\mathcal{H}_{\text{cs}}$  zu den entsprechenden isotropen Werten  $J_{\text{iso}}$  bzw.  $\delta_{\text{iso}}$  gemittelt, während  $\mathcal{H}_{\text{DD}}$  komplett ausgemittelt wird. In Lösung ist unser  $^{31}\text{P}$ -Spinpaar in **1** und **2** ein A<sub>2</sub>-Spinsystem, für das nur eine einzige, scharfe  $^{31}\text{P}$ -Resonanz beobachtet wird: Beide  $^{31}\text{P}$ -Kerne haben identische isotrope chemische Verschiebungen  $\delta(^{31}\text{P})$ ; die isotrope  $J$ -Kopplung  $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$  ist zwar vorhanden, aber nicht beobachtbar, da die Intensität der beiden äußeren Übergänge für ein A<sub>2</sub>-Spinsystem Null ist<sup>[5]</sup>. Die  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektren der Verbindungen **1a**, **2a**, **2c** und **2d** zeigen genau dieses „Lösung-NMR“-Verhalten: Bei allen Magnetfeldstärken  $B_0$  von 2.4–11.7 T und für alle MAS-Frequenzen von 0.8–12 kHz findet sich eine einzige, scharfe  $^{31}\text{P}$ -Resonanz, die im Falle der Verbindungen **2** (M = Pt) von  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten ( $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ ) flankiert wird. Abbildung 1 zeigt als typisches Beispiel das  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum der Verbindung **2d** bei zwei unterschiedlichen MAS-Frequenzen. Nun ist es außerordentlich verführerisch, in Analogie zum

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Sebald, Dipl.-Chem. E. Klaus

Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth  
D-95440 Bayreuth  
Telefax: Int. + 921/553769

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der Degussa AG, Hanau, für eine Spende von Edelmetallsalzen und Dr. W. Weigand, Universität München, für die Verbindungen **2d**, **e**. Prof. D. Michel, Leipzig, hat uns freundlicherweise Zugang zum MSL-500-Spektrometer ermöglicht.

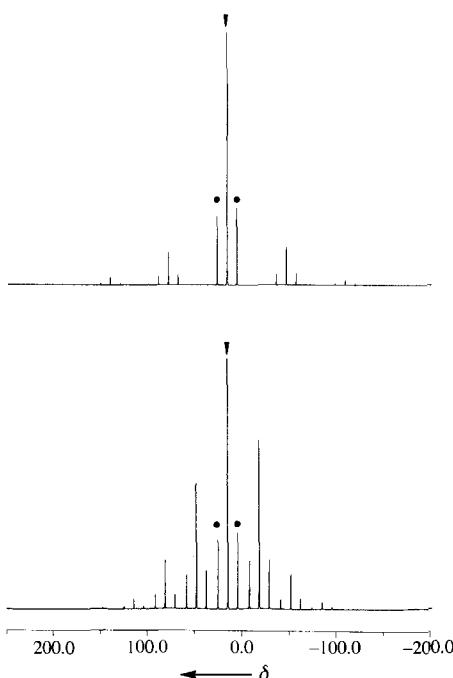


Abb. 1. 121.5 MHz <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektrum von **2d** bei MAS-Frequenzen von 7.6 kHz (oben) und 4 kHz (unten). Die isotrope Resonanz ist durch einen Pfeil markiert, die <sup>195</sup>Pt-Satelliten durch einen fetten Punkt.

$A_2$ -Spinsystem in Lösung, dieses <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Verhalten als typisch für chemisch äquivalente <sup>31</sup>P-Spinpaare in kristallinen Festkörpern anzusehen. Doch das Gegenteil ist der Fall: Dieses dem  $A_2$ -Spinsystem in Lösung ähnliche Verhalten erfordert beim kristallinen Festkörper sehr spezielle Umstände<sup>[4a]</sup>. Diese speziellen Umstände sowie den allgemeineren Fall eines Spinpaars chemisch äquivalenter <sup>31</sup>P-Kerne im Festkörper wollen wir im folgenden diskutieren.

Wir betrachten ein Spinpaar in einem einzigen Kristallit in einem rigiden, polykristallinen Pulver. Weiterhin wollen wir den Einfluß von Anisotropie in  $J$  und der Dipol-Dipol-Wechselwirkung DD für die folgende Erklärung außer acht lassen. Im Festkörper verursacht jeder Spin für unterschiedliche Orientierungen zu  $B_0$  unterschiedliche NMR-Resonanzen. Wenn nun zwei chemisch äquivalente Kerne eines Spinpaars für jede mögliche Orientierung des Kristallits zu  $B_0$  nur jeweils eine einzige Resonanz zeigen, so nennt man diese beiden Kerne magnetisch äquivalent<sup>[4f, 6]</sup>. Dies ist nur möglich, wenn das Symmetrieelement, das die Abschirmungstensoren dieser beiden Kerne verknüpft, ein Inversionszentrum ist. Nur bei Erfüllung dieser Symmetriebedingung gibt es keine einzige Kristallitorientierung, für die man einen momentanen Unterschied  $\delta_{\text{esa}}$  der chemischen Verschiebungen des Spinpaars (instantaneous chemical shift difference)<sup>[4c, f]</sup> finden könnte. Dementsprechend ist auch die Intensität der beiden äußeren Übergänge, verursacht durch die  $J$ -Kopplung, für alle Orientierungen Null, und man beobachtet im festen Zustand ein zum  $A_2$ -Spinsystem in Lösung analoges Verhalten. Offensichtlich ist die Bedingung, daß ein Inversionszentrum vorliegt, bei unseren festen Verbindungen **1a**, **2a**, **2c** und **2d** erfüllt. In allen vier Fällen wird das Spinpaar magnetisch äquivalenter <sup>31</sup>P-Kerne durch Paare von Et<sub>3</sub>P-Liganden gebildet!

Betrachten wir nun den allgemeinen Fall zweier chemisch äquivalenter Kerne, deren Abschirmungstensoren durch ein an-

deres Symmetrieelement als das Inversionszentrum verknüpft sind. Jetzt gibt es Orientierungen des Kristallits zu  $B_0$ , für die die beiden Kerne unterschiedliche Resonanzen zeigen: Die beiden Kerne sind nicht mehr magnetisch äquivalent, haben aber immer noch identische isotrope chemische Verschiebungen. Dieser momentane Unterschied der chemischen Verschiebung,  $\delta_{\text{esa}}$ , für bestimmte Orientierungen zu  $B_0$  ist der Grund dafür, daß es im festen Zustand möglich ist, die  $J$ -Kopplung zwischen chemisch äquivalenten Kernen zu beobachten<sup>[4c]</sup>. In der Praxis arbeiten wir nun nicht mit Einkristallen, sondern mit polykristallinen Pulvern unter MAS-Bedingungen. Wir finden dieses „ $J$ -Recoupling“-Phänomen<sup>[4c, f]</sup> in den <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektren der Verbindungen **1b** und **2b**. In beiden Fällen wird das Spinpaar chemisch äquivalenter, nicht aber magnetisch äquivalenter <sup>31</sup>P-Kerne durch *n*Bu<sub>3</sub>P-Liganden gebildet! Die Auswirkungen unterschiedlicher Magnetfeldstärken  $B_0$  und MAS-Frequenzen auf das  $J$ -Recoupling-Muster in den <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektren von **1b** sind in Abbildung 2 illustriert.

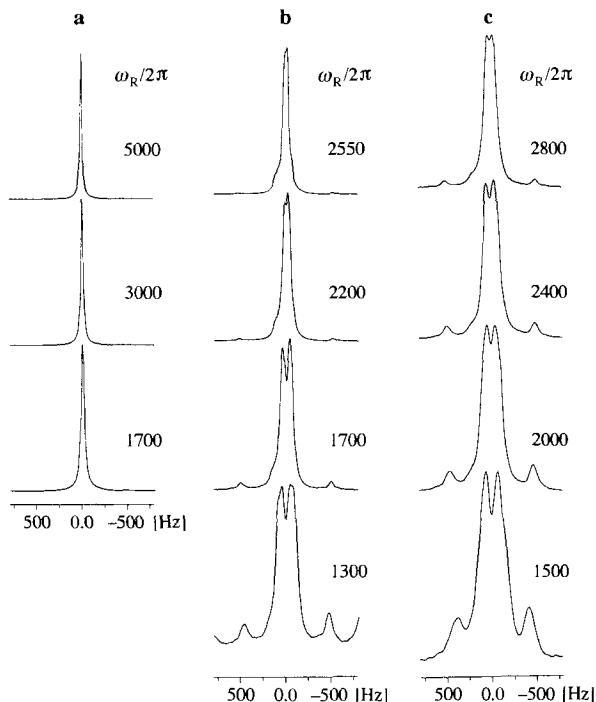


Abb. 2. <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektren von **1b** bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken und MAS-Frequenzen. Nur die isotrope Region ist gezeigt. Man beachte das Zusammenspiel von  $B_0$  (a) 40.5 MHz, b) 121.5 MHz, c) 202.5 MHz) und  $\omega_R$  sowie die zunehmende Intensität des  $J$ -Recoupling-Musters mit abnehmender MAS-Frequenz. Die MAS-Frequenzen  $\omega_R/2\pi$  sind in Hz für jedes Spektrum angegeben.

MAS führt zu den wohlbekannten Rotationsseitenbanden, solange – je nach MAS-Frequenz – anisotrope Wechselwirkungen nur skaliert, aber nicht vollständig ausgemittelt werden. Unter MAS wird der Kernspin-Hamilton-Operator periodisch zeitabhängig. Zu Zeiten  $t = Nt_R$  ( $t_R$  = Rotorperiode,  $N$  = ganzzahlige Zahl) läßt er sich als effektiver Hamilton-Operator formulieren, bestehend aus einem Average-Hamilton-Operator und Korrekturtermen höherer Ordnung – wie von Maricq und Waugh entwickelt und beschrieben<sup>[7]</sup> [Gl. (b)–(d)].

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)} + \mathcal{H}^{(2)} + \dots \quad (\text{b})$$

$$\mathcal{H}^{(0)} = \frac{1}{t_R} \int_0^{t_R} \mathcal{H}(t) dt \quad (\text{c})$$

$$\mathcal{H}^{(1)} = \frac{-1}{2t_R} \int_0^{t_R} dt_2 \int_0^{t_2} [\mathcal{H}(t_2), \mathcal{H}(t_1)] dt_1 \quad (\text{d})$$

etc.

Unsere Diskussion berücksichtigt nur den Korrekturterm erster Ordnung. Nach Einsetzen der zeitabhängigen Terme erhält man  $\mathcal{H}_{\text{eff}}$  gemäß (e)<sup>[7, 4f]</sup>, wobei  $K$  ein von DD,  $\delta_{\text{csa}}$  und der MAS-

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \omega_{\text{iso}} (I_{1z} + I_{2z}) + \omega_J I_1 \cdot J_2 - iK \frac{I_{1+}I_{2-} - I_{1-}I_{2+}}{2} \quad (\text{e})$$

Frequenz  $\omega_R$  abhängiger, komplexer Ausdruck ist ( $K \sim \omega_R^{-1}$ ,  $\sim \delta_{\text{csa}}$ ,  $\sim \text{DD}$ ). Die entsprechenden Übergangsfrequenzen und deren relative Intensitäten lassen sich nun laut (f)–(i) berechnen<sup>[7, 4c, f]</sup>, wobei  $D = [K^2 + \omega_J^2]^{1/2}$  gilt.

$$\omega_1 = \omega_{\text{iso}} + 1/2(D + \omega_J) \quad P_1 = 1 - \frac{\omega_J}{D} \quad (\text{f})$$

$$\omega_2 = \omega_{\text{iso}} + 1/2(D - \omega_J) \quad P_2 = 1 + \frac{\omega_J}{D} \quad (\text{g})$$

$$\omega_3 = \omega_{\text{iso}} - 1/2(D - \omega_J) \quad P_3 = 1 + \frac{\omega_J}{D} \quad (\text{h})$$

$$\omega_4 = \omega_{\text{iso}} - 1/2(D + \omega_J) \quad P_4 = 1 - \frac{\omega_J}{D} \quad (\text{i})$$

Wir zitieren hier nur das Endergebnis der vollständigen mathematischen Behandlung, die in der Literatur beschrieben ist<sup>[7, 4f]</sup>. Die Gleichungen (f)–(i) sind, mit zwei wichtigen Ausnahmen, identisch mit denen für ein AB-Spinsystem in Lösung: Ein AB-Spinpaar in Lösung hat unterschiedliche chemische Verschiebungen  $\omega_A$ ,  $\omega_B$  und der entsprechende Mischterm eine andere Form ( $D_{\text{Lösung}} = (1/2(\omega_B - \omega_A)^2 + \omega_J^2)^{1/2}$ )<sup>[5]</sup>. Für ein A<sub>2</sub>-Spinsystem in Lösung ( $\omega_A = \omega_B$ ) sind offensichtlich die Intensitäten  $P_1$  und  $P_4$  Null. Im festen Zustand ist der Mischterm  $D$  abhängig vom  $K$  und damit abhängig von DD,  $\delta_{\text{csa}}$  und  $\omega_R$ . Wenn  $\delta_{\text{CSA}}$  oder DD Null ist, nimmt der Mischterm  $D_{\text{Festkörper}}$  die Form des Mischterms  $D_{\text{Lösung}}$  an ( $\delta_{\text{CSA}} = 0$  gilt für die <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektren der Verbindungen **1a**, **2a**, **2c** und **2d**). Die Abbildungen 2 und 3 zeigen, wie der anisotrope Term  $K$  die Positionen und Intensitäten der vier Übergänge als Funktion von  $B_0$  und  $\omega_R$  beeinflußt. Die beiden internen Parameter DD und  $\delta_{\text{CSA}}$  werden unterschiedlich von  $B_0$  beeinflußt:  $\delta_{\text{CSA}}$  ist proportional zu  $B_0$ , während DD nur vom Kern-Kern-Abstand bestimmt wird. Abbildung 3 zeigt auch, wie sich  $|^2J(^3\text{P}, ^3\text{P})|$  aus einer Serie von <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektren bestimmen läßt. Dieses Vorgehen wurde bereits zur Bestimmung von  $|^2J(^3\text{P}, ^3\text{P})|$  in festem [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] eingesetzt<sup>[4f]</sup>. Der anisotrope Störungsterm  $K$  ermöglicht nicht nur die Bestimmung von  $J_{\text{iso}}$  für Paare chemisch äquivalenter Kerne, sondern bietet auch die Möglichkeit, die relative Orientierung der beiden Abschirmungstensoren an Pulverproben zu bestimmen. Dieser Aspekt ist erst kürzlich beschrieben und genutzt worden<sup>[8, 9]</sup>.

Die korrekte Interpretation von Routine-<sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektren von Phosphanübergangsmetall-Komplexen erfordert grundsätzlich die Berücksichtigung der Festkörper-NMR-Eigenschaften homonuclearer Spinpaare. Dies macht

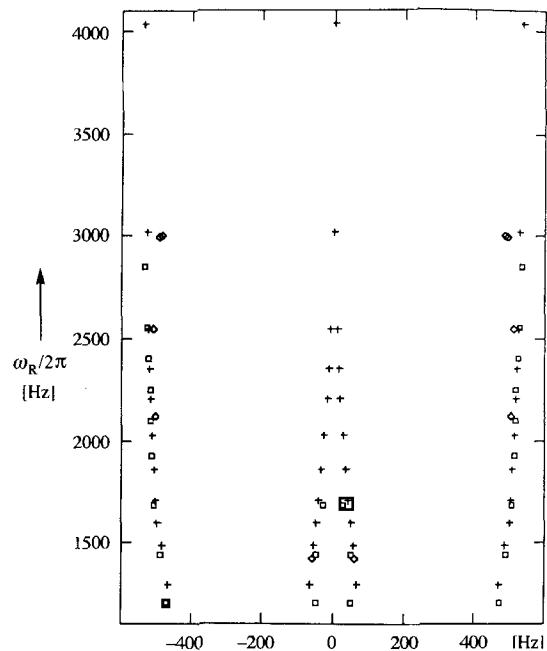


Abb. 3. Auftragung der relativen Positionen der <sup>31</sup>P-Resonanzen von **1b** gegen  $\omega_R/2\pi$  [Hz]. Die Symbole +, ◊ und □ beziehen sich auf MSL-300-, MSL-100-, MSL-500-Daten (für die beiden letzteren ist  $\omega_R$  skaliert, um eine einheitliche  $\omega_R$ -Achse zu erhalten). Für **1b** (und **2b**) ist  $|^2J(^3\text{P}, ^3\text{P})|$  durch den Abstand der alternierenden Übergänge 1,3 und 2,4 gegeben, was für ein AB-Spinsystem in Lösung nicht möglich wäre [4f, 5].

Messungen über einen weiten Bereich von MAS-Frequenzen  $\omega_R$  und, wenn möglich, bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken  $B_0$  erforderlich. Eine in chemischer Hinsicht minimale Modifikation, wie etwa der Ersatz eines Et<sub>3</sub>P- durch einen nBu<sub>3</sub>P-Liganden in ansonsten homologen Verbindungen, kann zu vollständig veränderten <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Eigenschaften führen (siehe auch Tabelle 1, Verbindungen **2d**, **e**: der Ersatz von Et<sub>3</sub>P durch Ph<sub>3</sub>P führt von einem magnetisch äquivalenten Spinpaar sogar zu einem Paar chemisch nichtäquivalenter <sup>31</sup>P-Kerne). Aus der Lösungs-NMR-Spektroskopie ist zudem bestens bekannt, daß stark gekoppelte Teile komplexer Spinsysteme auch deren schwach gekoppelten Teile komplexe werden lassen<sup>[5]</sup>. Der Kern <sup>195</sup>Pt in Verbindungen des Typs *cis*- oder *trans*-[(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtX<sub>2</sub>] bildet den X-Teil in einem komplexen Festkörper-ABX-Spinsystem<sup>[10]</sup>. Der homonukleare <sup>31</sup>P-AB-Teil und seine komplexen <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Eigenschaften werden sich folglich auch in den <sup>195</sup>Pt-CP/MAS-NMR-Spektren solcher Verbindungen widerspiegeln.

Eingegangen am 27. September 1994 [Z 7360]

**Stichworte:** Festkörper-NMR-Spektroskopie · Komplexe mit Phosphorliganden · NMR-Spektroskopie

- [1] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, <sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR of Transition Metal Complexes (NMR Basic Princ. Prog. **1979**, 16).
- [2] a) A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 1776; *ibid.* **1973**, 59, 569; b) J. Schaefer, E. O. Stejskal, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1031.
- [3] Siehe: J. A. Davies, S. Dutremez, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 114, 61; zit. Lit.
- [4] a) A. Kubo, C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 7156; b) T. Nakai, C. A. McDowell, *ibid.* **1992**, 96, 3452; c) R. Challoner, T. Nakai, C. A. McDowell, *ibid.* **1991**, 94, 7038; d) D. P. Raleigh, G. S. Harbison, T. G. Neiss, J. E. Roberts, R. G. Griffin, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 138, 285; e) M. H. Lewitt, D. P. Raleigh, F. Creuzet, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 6347; f) G. Wu, R. E. Wasylshen, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 6138; g) *ibid.* **1993**, 99, 6321.

- [5] P. L. Corio, *Structure of High-Resolution NMR Spectra*, Academic Press, New York, 1966.
- [6] U. Haeberlen, *High Resolution NMR in Solids. Selective Averaging. Supplement I* (*Adv. Magn. Reson.* 1976).
- [7] M. M. Maricq, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3300.
- [8] T. Nakai, C. A. McDowell, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6373.
- [9] a) G. Wu, R. E. Wasylyshen, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4828, 5546.  
b) R. Challoner, C. A. McDowell, *J. Magn. Reson.* **1992**, *98*, 123.

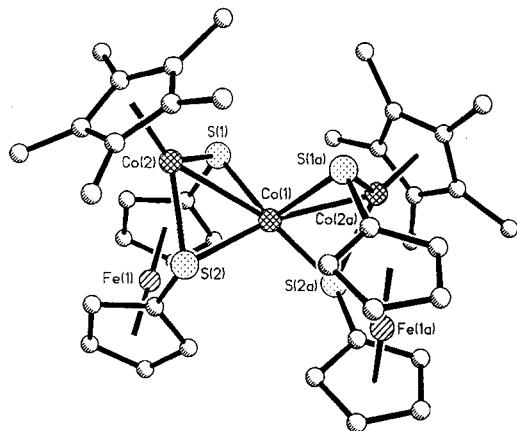


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co(1)-Co(2) 2.584(1), Co(2)-Cp\*(Zentrum) 1.689, Co(1)-S(1) 2.278(2), Co(1)-S(2) 2.272(2), Co(2)-S(1) 2.213(2), Co(2)-S(2) 2.227(2), S(1)-S(1a) 3.780, S(2)-S(2a) 3.868, S(1)-S(2) 3.346; Co(2)-Co(1)-Co(2a) 137.9(1), Co(1)-Co(2)-Cp\*(Zentrum) 149, S(1)-Co(1)-S(2) 94.7(1), S(1)-Co(2)-S(2) 97.8(1), S(1)-Co(1)-S(1a) 112.1(1), S(1)-Co(1)-S(2a) 120.2(1).

## Ein $\text{Co}_3$ -Komplex mit gewinkelter Trimetall-Kette und andere 1,1'-Ferrocendithiolato-Komplexe\*\*

Max Herberhold\*, Guo-Xin Jin und Arnold L. Rheingold

Tricobalt-Komplexe mit Sulfido- oder Organothiolato-Liganden enthalten im allgemeinen ein geschlossenes  $\text{Co}_3$ -Dreieck<sup>[1]</sup>; wohlbekannte Beispiele sind  $[\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3(\mu_3-\text{S})]$ <sup>[2]</sup>,  $[(\text{CpCo})_3(\mu_3-\text{S})(\mu_3-\text{L})]$  ( $\mu_3-\text{L} = \text{S}^{[3,4]}$ ,  $\text{CO}^{[3,4]}$ ,  $\text{CS}^{[5]}$ ),  $\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4$ )<sup>[6]</sup>),  $[\{\text{Co}[\mu_2-(\text{SCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]\}_3(\mu_3-\text{S})]$ <sup>[7]</sup> und  $[\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3(\mu_2-\text{SEt})_5(\mu_2-\text{CO})]$ <sup>[8]</sup>. Wir berichten nun über den ersten Komplex dieser Art, in dem ein offenes Tricobalt-Gerüst vorliegt.

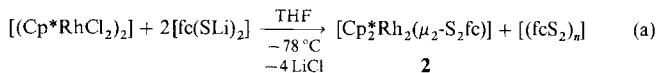
Der zweikernige chloroverbrückte Komplex  $[(\text{Cp}^*\text{CoCl}_2)_2]$ <sup>[9]</sup> reagiert mit dem Dilithium-Derivat von 1,1'-Ferrocendithiol,  $[\text{fc}(\text{SLi})_2]$ , in Tetrahydrofuran unter Bildung der violetten, paramagnetischen Tricobalt-Verbindung **1**.

Die Molekülstruktur von **1** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[10]</sup> bestimmt (Abb. 1). Nur die beiden endständigen Cobaltatome des  $\text{Co}_3$ -Gerüsts in **1** haben ihren  $\text{Cp}^*$ -Ring behalten. Die beiden Co-Co-Bindungen (2.584(1) Å) werden jeweils durch einen 1,1'-Ferrocendithiolato-Liganden symmetrisch überbrückt. Die vier Schwefelatome umgeben das zentrale Cobaltatom Co(1) in verzerrt tetraedrischer Anordnung; diese Koordinationsgeometrie wird auch in Komplexen wie  $[\text{Co}_2(\text{SiPr})_2(\mu_2-\text{S}i\text{Pr})_3]$  beobachtet<sup>[11]</sup>. Die Co-S-Bindungslängen in **1** sind im Normalbereich: 2.275(2) Å (Mittelwert) am zentralen Co(1)-Atom, 2.220(2) Å (Mittelwert) an den endständigen Co(2)-Atomen. Offensichtlich bestehen keine Wechselwirkungen zwischen den Cobalt- und Eisenatomen ( $\text{Fe} \cdots \text{Co}(1)$  3.893 Å,  $\text{Fe} \cdots \text{Co}(2)$  4.062 Å). Die Cyclopentadienylringe der 1,1'-Ferrocendithiolato-Liganden sind jeweils parallel und

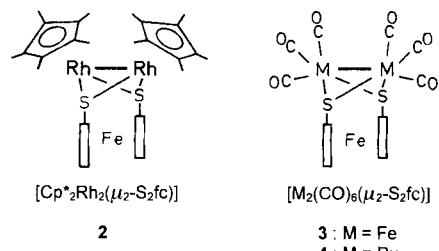
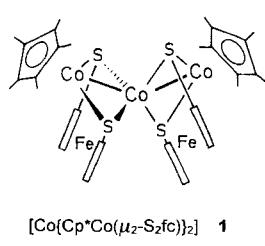
ekliptisch angeordnet; der Abstand zwischen den Ringen beträgt 3.29 Å.

Die Co-Co-Abstände in **1** liegen in dem Bereich, der für Einfachbindungen erwartet wird. Vergleichbare Co-Co-Bindungslängen wurden beispielsweise für  $[(\text{CpCo}(\mu-\text{S}i\text{Bu}))_2]$  (2.467(1) Å)<sup>[12]</sup>,  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu-\text{S})_2]^{2+}$  (2.498(9) Å)<sup>[13]</sup>,  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3-\text{S})_2]^{n+}$  ( $n = 0$ : zwei Abstände 2.48 Å (Mittelwert), einer 3.17 Å;  $n = 1$ : zwei Abstände 2.49 Å (Mittelwert), einer 2.87 Å;  $n = 2$ : drei Abstände 2.52 Å (Mittelwert))<sup>[14]</sup>,  $[\{\text{Co}(\text{CO})_3(\mu_2-\text{SEt})_5(\mu_2-\text{CO})\}]$  (2.552 Å (Mittelwert))<sup>[8]</sup> und  $[\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3(\mu_3-\text{S})]$  (2.637 Å (Mittelwert))<sup>[2]</sup> ermittelt.

Überraschenderweise führt die entsprechende Umsetzung von  $[(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2]$ <sup>[15]</sup> mit  $[\text{fc}(\text{SLi})_2]$  in THF bevorzugt zum Dirhodium-Komplex **2** [Gl. (a)], der den bekannten Verbindungen Hexacarbonyl(1,1'-ferrocendithiolato)dieisen und -diruthenium, **3**<sup>[16]</sup> bzw. **4**<sup>[17]</sup>, ähnelt.



Die Bildung von **1** und **2** aus  $[(\text{Cp}^*\text{MCl}_2)_2]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ ) erfolgt über Redoxprozesse, während derer die Metallzentren teilweise durch  $[\text{fc}(\text{SLi})_2]$  reduziert werden. Die 14-Elektronen-



Komplexfragmente  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]/[\text{Ru}(\text{CO})_3]$  und  $[\text{Cp}^*\text{Co}]/[\text{Cp}^*\text{Rh}]$  von **1–4** sind isolabil<sup>[18]</sup>. Die Komplexe **2–4** enthalten ein  $\text{M}_2\text{S}_2$ -Tetrahedran-Gerüst und entsprechen der 18-Elektronenregel.

Wenn den Metallatomen formal die Oxidationsstufe  $\pm 0$  zugewiesen wird und die Liganden als Neutralbausteine betrachtet

[\*] Prof. M. Herberhold, Dr. G.-X. Jin

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth

Telexfax: Int. + 921/55-2157

Prof. A. L. Rheingold

Department of Chemistry, University of Delaware (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. W. Bronger, Aachen, für die magnetischen Messungen. Abkürzungen:  $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ;  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{fc} = 1,1'\text{-Ferrocenyl}$ ,  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4^-)_2]$ ;  $\text{fcS}_2 = 1,1'\text{-Ferrocendithiolato}$ ,  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S})_2]$ .