

[Os₁₀(CO)₂₄{Au(PPh₂R)}₄]: ein röhrenförmiger Carbonylosmium-Heterodimetallcluster **

Zareen Akhter, Scott L. Ingham, Jack Lewis* und Paul R. Raithby

Eine große Zahl mehrkerniger Carbonylosmium- und -rutheniumcluster wurde isoliert und charakterisiert in dem Bestreben, das Wissen über die Eigenschaften dieser Substanzklasse zu erweitern^[1]. Derartige Cluster können als Bindeglieder zwischen der klassischen Organometallchemie und der Chemie an Metalloberflächen betrachtet werden. Daher ist ein vollständiger Einblick in die chemischen und elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen von grundlegendem Interesse. Für die mehrkernigen Osmium- und Rutheniumcluster ist normalerweise eine dichtgepackte Anordnung von Metallatomen mit starken Metall-Metall-Bindungen charakteristisch. Die chemischen, photochemischen und elektronischen Eigenschaften mehrkerniger Cluster lassen sich in einem weiten Bereich variieren, indem man durch Einführen von Bindungen zwischen unterschiedlichen Metallzentren das Molekül polar macht^[2]. Dazu bedient man sich gewöhnlich der Redoxkupplung zwischen anionischen Carbonylverbindungen und kationischen Metallelektrophilen, wobei sich die Verwendung von Quecksilber- und Goldverbindungen bewährte^[3, 4]. Wir berichten nun über die Synthese und Charakterisierung einer neuen Klasse von Osmium-Gold-Dimetallclustern. Im Unterschied zu anderen Osmium-Gold-Clustern hat der Clusterkern hier eine neuartige Röhrenform und Bindungsverhältnisse, die sich von denen anderer Osmium-Gold-Cluster markant unterscheiden.

Der dianionische Cluster [PPN]₂[Os₁₀(CO)₂₆] (mit [PPN]⁺ = [N(PPh₃)₂]⁺^[5]) kann mit Benzophenonkalium in Tetrahydrofuran leicht reduziert werden; dabei wird ein hochgradig reduzierter Cluster gebildet. Wegen seiner hohen Reaktivität wurde er für die weitere Umsetzung mit elektrophilen Goldverbindungen des Typs [Au(PPh₂R)]NO₃ in situ erzeugt. Die Aufarbeitung des entsprechenden Reaktionsgemisches lieferte Cluster des Typs **1** in 30 % Ausbeute^[6]. Die Zusammensetzung von **1** wurde

[Os₁₀(CO)₂₄{Au(PPh₂R)}₄] **1a**, R=Me; **1b**, R=Ph

zunächst durch Liquid-Sekundärionen-Massenspektrometrie (LSI-MS) ermittelt und konnte inzwischen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1a** abgesichert werden (Abb. 1)^[7]. Die Anordnung der Metallatome in **1a** kann auf den ersten Blick als ein Paar kantenverknüpfter Oktaeder mit einer Metall-Metall-Bindung zwischen den beiden jeweils oberen und unteren axialen Positionen beschrieben werden. Die vier Goldatome befinden sich über den endständigen Dreiecksflächen oberhalb und unterhalb der äquatorialen Schnittebene. Dies ist jedoch keine korrekte Beschreibung des Osmium-Clusterkerns, da dort anscheinend, wenn überhaupt, nur schwache Metall-Metall-Bindungskräfte zwischen den Oktaedern bestehen. Die Os-Os-Abstände liegen bei 3.286(2)–3.322(2) Å mit einem Mittelwert von 3.30 Å (symmetriebedingte Abstände eingeschlossen). Demzufolge sind wirksame Orbitalüberlappungen zwischen den Metallatomen und somit auch Metall-Metall-Bindungen ausge-

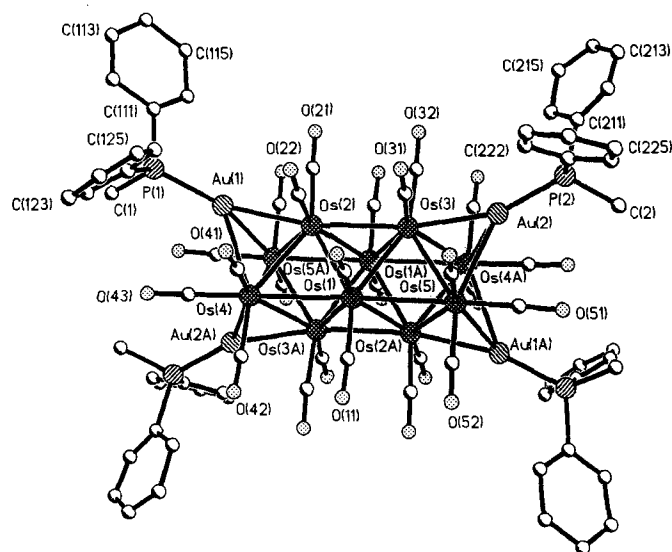


Abb. 1. Struktur von **1a** im Kristall, Seitenansicht.

schlossen. Die Anordnung wird daher präziser als ein röhrenförmiger Cluster von Os-Atomen beschrieben, an dessen Röhrenden je zwei Goldatome koordiniert sind (Abb. 2). Die Os-Os-Bindungslängen um die Röhre sind mit 2.724(2)–3.007(2) Å in einem Bereich, in dem offenbar definierte kurze,

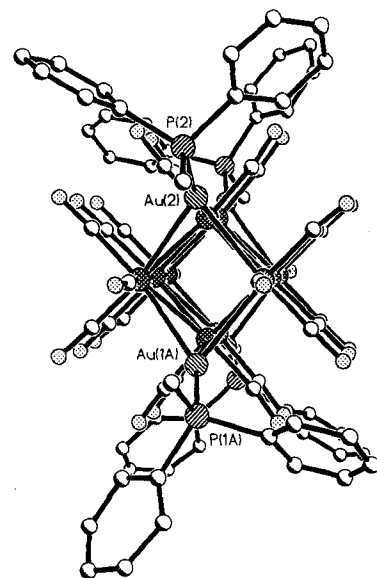


Abb. 2. Struktur von **1a** im Kristall, Vorderansicht.

mittlere und lange Bindungen nebeneinander vorliegen. Die kurzen Abstände von 2.730(2) und 2.724(2) Å findet man für die Os(1)-Os(2)- bzw. Os(1)-Os(3)-Bindung. Bindungen mittlerer Länge, d.h. 2.810(2)–2.853(2) Å, treten zwischen Os(2)-Os(3), Os(2)-Os(4), Os(2)-Os(5A), Os(3)-Os(4A) und Os(3)-Os(5) auf. Die langen Metall-Metall-Bindungen von 3.007(2) und 3.001(2) Å verknüpfen schließlich Os(1)-Os(4) bzw. Os(1)-Os(5). Der Grund für diese auffällige Inkonsistenz der Os-Os-Bindungslängen ist unklar. Zumindest vorstellbar ist eine Hybridisierung der Orbitale von Os(1) derart, daß sie effektiver mit den Orbitalen von Os(2) und Os(3) überlappen können als mit denen von Os(4) und Os(5). Os(1) geht anscheinend mit seinen

[*] Prof. the Lord Lewis, Z. Akhter, Dr. S. L. Ingham, Dr. P. R. Raithby
University Chemical Laboratory
Lensfield Road
GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. +1223/336362

[**] Wir danken dem EPSRC (Engineering and Physical Sciences Research Council) (S.L.I.), dem Cambridge Commonwealth Trust und dem U.K. Committee of Vice Chancellors and Principals (Z.A.) für finanzielle Unterstützung.

radialen Orbitalen starke Metall-Metall-Bindungen ein und mit den tangentialen Orbitalen Os-Os-Bindungen. Damit läßt sich der Clusterkern als aus zwei kondensierten Oktaedern zusammengesetzt beschreiben, die so verzerrt sind, daß die Axial-axial-Wechselwirkungen zwischen Os(2)-Os(3A) und zwischen Os(3)-Os(2A) drastisch zunehmen, während die Äquatorial-äquatorial-Wechselwirkungen entsprechend abnehmen. Tatsächlich weichen die Längen der Axial-axial- sowie der Äquatorial-äquatorial-Bindungen klar von denen im idealisierten Os₆-Oktaeder ab, wo sie ca. 4.1 bzw. 2.9 Å betragen sollten.

Die Goldatome des Clusters sind asymmetrisch μ_3 -koordiniert, mit einer stärkeren und zwei schwächeren Au-Os-Bindungen. Starke Wechselwirkungen treten auf zwischen Au(1)-Os(2) und Au(2)-Os(3) mit Bindungslängen von 2.711(2) bzw. 2.695(2) Å. Die mit 2.924(2)–2.943(2) Å längeren Au-Os-Bindungen sind zwischen Au(1)-Os(4), Au(1)-Os(5A), Au(2)-Os(4A) und Au(2)-Os(5). Damit bildet jedes Goldatom zwei Au-Os-Bindungen, die im Mittel um 0.23 Å länger als die verbleibenden Au-Os-Bindungen sind. Bemerkenswerterweise tragen die Os-Atome, mit denen das Au-Atom eine starke Bindung eingeht, nur zwei Carbonylliganden. Man kann sie als elektronenarm ansehen, und aus dieser Eigenschaft resultiert die starke Os-Au-Bindung. Die beiden Au-Atome am jeweils gleichen Ende des Os-Gerüsts sind 4.324(1) Å voneinander entfernt und damit deutlich voneinander getrennt. Aus der Röntgenstrukturanalyse von **1a** läßt sich erkennen, daß der Clusterkern eine sehr ungewöhnliche Struktur hat, da die Os-Atome eine präzedenzlose röhrenförmige Anordnung bilden.

Warum gerade dieser Cluster eine offene Struktur hat, ist nicht bekannt; zweifellos ist dies aber auf eine Kombination von Faktoren zurückzuführen. Es scheint, als sei der Grund für die offene Struktur des Os-Clusterkerns von **1** in der Reduktion des Clusters [PPN]₂[Os₁₀(CO)₂₆] zu suchen. Dabei nimmt die Elektronendichte in den antibindenden Metallorbitalen zu, und der Clusterkern öffnet sich. Die nachfolgende Addition der Gold-elektrophile beeinflusst diese Struktur nicht und die Röhrenstruktur wird beibehalten. In der Oxidationsstufe 0 hat der Cluster **1** 132 Elektronen. Diese Elektronenzahl kann aber nicht durch Anwendung eines der üblichen Elektronen-Zählschemata, z.B. der Theorie der Gerüstbindungs-Elektronenpaare für kondensierte Polyeder^[8], erhalten werden. Ein derartiges Versagen von Elektronen-Zählschemata ist bei mehrkernigen Clustern nicht unbekannt. Es hat seine Ursache in der mit steigender Zahl der Metallatome zunehmenden Delokalisierung der Valenzelektronen der Metallatome über den gesamten Clusterkern. Darüber hinaus können die Goldelektrophile am Os-Cluster mit ein Grund für die Diskrepanzen beim Zählen der Elektronen sein, da diese die Polarität im Molekül aufgrund der Bildung von Bindungen zwischen den unterschiedlichen Metallzentren erhöhen.

Experimentelles

Zu einer Lösung von 100 mg (27.0 μ mol) [PPN]₂[Os₁₀(CO)₂₆][5] in 50 mL sauerstoff- und wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde eine frisch hergestellte Lösung von Benzophenonkalium gegeben. Die Reduktion wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Die Zugabe des Reduktionsmittels wurde abgebrochen, sobald das Edukt reduziert war. Im Verlauf der Reduktion schlug die Farbe der Lösung von dunkelrot nach braun um. Anschließend wurde das Tetrahydrofuran im Vakuum entfernt und der Rückstand in 50 mL sauerstoff- und wasserfreiem Dichlormethan suspendiert. Zu dieser Suspension wurde das Elektrophil im Überschuß ([Au(PPh₃)R]NO₃ gelöst in 10 mL Dichlormethan) gegeben. Dann wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Suspension in eine rote Lösung überging. Die Lösung wurde über eine Kieselgelschicht filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde dünnschichtchromatographisch mit Dichlormethan/Hexan 60:40 als Laufmittel gereinigt, wonach **1** in 30% Ausbeute erhalten wurde.

Eingegangen am 3. August 1995 [Z 8280D]

Stichworte: Carbonylkomplexe · Cluster · Goldverbindungen · Osmiumverbindungen

- [1] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 224; S. L. Ingham, J. Lewis, P. R. Raithby, *ibid.* **1993**, 166; E. Charalambous, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *ibid.* **1990**, 688; A. J. Amoroso, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, W. T. Wong, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 107.
- [2] B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, D. Braga, K. Henrick, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 975; Z. Akhter, S. L. Ingham, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 474, 165; L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, T. Kitch, A. J. Lees, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8698.
- [3] V. Dearing, S. R. Drake, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 921.
- [4] B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, P. R. Raithby, M. D. Vargas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 608.
- [5] A. J. Amoroso, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, W. T. Wong, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1505.
- [6] Spektroskopische Daten von **1a**: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2048 (vs), 2013 (vs), 1970 (w), 1957 (w). MS (Negativ-Ionen-LSI-MS): m/z 4181 (ber. 4180 für ¹⁹²Os). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 23 °C, TMS): δ : 7.33–7.67 (m, 40H), 187 (d, 7.4 Hz). ³¹P-NMR (400 MHz, CH₂Cl₂, 23 °C, P(OMe)₃): δ = –77.83 (s). Spektroskopische Daten von **1b**: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2048 (vs), 2013 (vs), 1970 (w), 1957 (w). MS (Negativ-Ionen-LSI-MS): m/z 4421 (ber. 4428 für ¹⁹²Os). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 23 °C, TMS): δ = 7.34–7.71 (m); ³¹P-NMR (400 MHz, CH₂Cl₂, 23 °C, P(OMe)₃): δ = –62.62 (s).
- [7] Kristallographische Daten von [Os₁₀(CO)₂₄·Au(PPh₃Me)₄]·CH₂Cl₂ (**1a**·CH₂Cl₂): Au₄Os₁₀P₄O₂₄C₇₆H₅₂·CH₂Cl₂, $M = 4163.00$ (ohne CH₂Cl₂), monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nicht-Standardgruppe Nr. 14), $a = 15.173(2)$, $b = 17.500(3)$, $c = 18.438(3)$ Å, $\beta = 103.25(1)^\circ$, $V = 4765(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 2.960$ g cm⁻³, $F(000) = 3756$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 19.587$ mm⁻¹. Die Struktur wurde durch Kombination von Direkten Methoden und Fourier-Techniken gelöst. Die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_o^2 für 6521 Reflexe, 298 Parameter (Os, Au und P anisotrop) und drei Restriktionen konvergierte bei $wR2 = 0.1811$ (alle Daten), $R = 0.0684$ (4009 Daten mit $F_o > 4\sigma(F_o)$). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als "supplementary publication no. CCDC-179-13" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax Int. +1223/336033; E-mail: techcd@chemcrs.cam.ac.uk).
- [8] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 706.

Reaktionen zwischen einem Triosmiumcluster mit side-on koordiniertem Carbenliganden und Schwefelverbindungen unter Bildung eines Thioketonkomplexes**

Jochem U. Köhler, Jack Lewis* und Paul R. Raithby

In den letzten Jahren wurden Übergangsmetallcluster mit flächenüberbrückenden, π -koordinierten Arenliganden eingehend untersucht^[1], da sie Modellverbindungen für die Adsorption von Arenen an Metalloberflächen sind^[2]. Es ist daher wichtig, die Reaktivität dieser Liganden zu untersuchen. Der Carbonyl-triosmiumcluster [Os₃(CO)₉(μ_3 : η^2 : η^2 : η^2 -C₆H₆)] reagiert mit Nucleophilen wie Phenyllithium unter Bildung des Cyclohexadienylkomplexes [PPN][Os₃(CO)₉(μ_3 : η^2 : η^1 : η^2 -C₆H₆Ph)] **1** (PPN = [(Ph₃P)₂N]⁺)^[3]. Durch Abstraktion eines Hydridions

[*] Prof. the Lord Lewis, Dr. J. U. Köhler, Dr. P. R. Raithby
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. + 1223/336343

[**] J. U. K. dankt der Europäischen Union (HCM-Programm) und dem EPSRC (Engineering and Physical Sciences Research Council) für Stipendien.