

**Homoleptische Ni-Pd-Carbonylcluster:
Synthese von $[Ni_{16}Pd_{16}(CO)_{40}]^{4-}$ und
 $[Ni_{26}Pd_{20}(CO)_{54}]^{6-}$ und strukturelle
Charakterisierung von
 $[NbBu_4]_4[Ni_{16}Pd_{16}(CO)_{40}]^{**}$**

Cristina Femoni, M. Carmela Iapalucci,
Giuliano Longoni,* Per H. Svensson und
Joanna Wolowska

Neuere Untersuchungen zur stoßinduzierten Fragmentierung des Clusters $[Pd_3(CO)_6]^-$ in der Gasphase^[1] weisen gemeinsam mit weiteren experimentellen Befunden^[2-7] darauf hin, dass homoleptische Carbonylpalladium-Derivate zugänglich sein könnten. So ist die gemessene mittlere Pd-CO-Bindungsspaltungsenergie (ca. 134 kJ mol⁻¹) zwar niedriger als die von $[Pt_3(CO)_6]^-$ (ca. 173 kJ mol⁻¹), doch scheint ihr Wert nicht groß genug, um die Existenz binärer Palladiumcarbonyle in Lösung auszuschließen, falls deren Bildung nicht durch eine Konkurrenzreaktion verhindert wird.^[1] Da wir davon überzeugt waren, dass die Voraggregation eines Pd-Clusterkerns mit kritischer Größe die Synthese einer binären Palladiumcarbonylverbindung in Lösung erleichtern würde, nahmen wir die Synthese von Ni-Pd-haltigen homoleptischen Dimetallcarbonylclustern (homoleptic carbonyl bimetallic clusters, HCBCs) als potentielle Vorstufen in Angriff. Bis jetzt sind nur das verwandte phosphansubstituierte Derivat $[Ni_9Pd_{33}(CO)_{41}(PPh_3)_6]^{4-}$ ^[8] und das Trimetallderivat $[Au_xNi_6-(Pd_{6-x}Ni_x)Ni_{20}(CO)_{44}]^{6-}$ ^[9] beschrieben worden. Unseres Wissens ist der einzige bislang in der Literatur erwähnte Ni-Pd-HCBC die unvollständig charakterisierte Spezies $[Ni_{30-x}Pd_x-(CO)_y]^{4-}$ ($x \approx 16, y \approx 36$), die als Vorstufe für die Synthese des Riesenkomplexes $[Pd_{59}(CO)_{32}(PMe_3)_{21}]$ eingesetzt wurde.^[10]

Wie sich bei der Untersuchung der Reaktion von $[Ni_6(CO)_{12}]^2-$ mit Pd^{II}-Verbindungen in unterschiedlichen Molverhältnissen und Lösungsmitteln herausstellte, existiert ein breites Spektrum von Ni-Pd-HCBCs. Unsere hier beschriebenen ersten Ergebnisse umfassen zum einen die Synthese, die chemischen Eigenschaften und die vollständige Röntgenbeugungscharakterisierung des Tetraanions $[Ni_{16}Pd_{16}(CO)_{40}]^{4-}$ **1** und zum anderen vorläufige Ergebnisse zum damit eng verwandten Hexaanion $[Ni_{26}Pd_{20}(CO)_{54}]^{6-}$ **2**.

Das Tetrabutylammoniumsalz von **1** schied sich direkt bei der Reaktion von $[NbBu_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ mit $[Pd(SEt_2)_2Cl_2]$ in THF in ca. 50% Ausbeute (bezogen auf Pd) als mikrokristalliner, dunkler Niederschlag ab und wurde durch Extraktion mit Aceton und Ausfällung mit *n*-Hexan umkristallisiert. Kristalle von $[NbBu_4]_4$ **2** wurden in niedriger Ausbeute (5–10%) aus der filtrierten THF-Reaktionslösung

durch Überschichtung mit *n*-Hexan erhalten. Die vollständige Struktur von **1**^[11] zeigt Abbildung 1; in Abbildung 2 (links) ist das dichtest gepackte, sechsschichtige Metallgerüst von **1** dargestellt, das sich aus der Kondensation zweier abgestumpfter v_3 - Ni_8Pd_8 -Tetraeder über deren hexagonale Ni_2Pd_5 -Flächen ableiten lässt. Zwei Pd-Atome sind in zwei verzwilligten

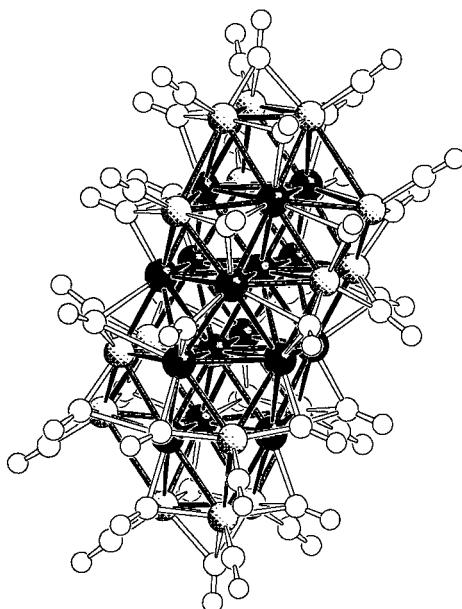


Abbildung 1. Die Struktur von **1**; schwarze Kugeln repräsentieren die Palladiumatome. M-M-Abstände [Å]: Ni-Ni 2.426(1)–2.473(1), Ni-Pd 2.582(1)–2.825(1), Pd-Pd 2.674(1)–2.930(1). Bei dem äußeren Paar von Schichten liegen die Ni-Ni-Zwischenschichtabstände außerhalb des genannten Bereichs (Mittelwert 3.07 Å).

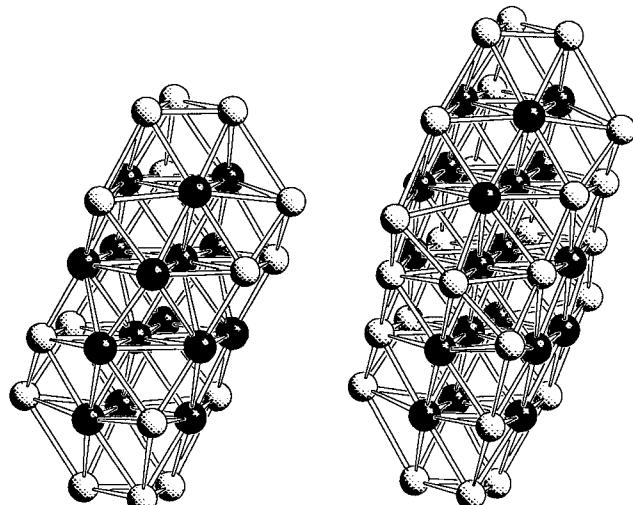


Abbildung 2. Vergleich zwischen dem cp-Metallgerüst von **1** (links; ausgerichtet als *abcbca*-Folge von kompakten Schichten) und dem ccp-Metallgerüst von **2** (rechts; als *abcabca*-Folge).

kuboktaedrischen Ni_2Pd_{10} -Einheiten eingeschlossen; die Clusterooberfläche besteht ausschließlich aus Dreiecksflächen mit sämtlichen möglichen Kombinationen der beiden Metalle. Bei den 40 Carbonylgruppen sind die meisten der möglichen CO-Koordinationsmodi zu finden. Es kommen sowohl lineare als auch symmetrische kanten- und flächenüberbrü-

[*] Prof. G. Longoni, Dr. C. Femoni, Dr. M. C. Iapalucci,
Dr. P. H. Svensson, Dr. J. Wolowska
Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica
viale Risorgimento, 40136 Bologna (Italien)
Fax: (+39) 51-2093690
E-mail: LONGONI@MS.FCI.UNIBO.IT

[**] Diese Arbeit wurde vom MURST (COFIN98) und von der Universität Bologna gefördert. P.H.S. dankt der Wenner-Gren Foundation, Kungliga Fysiografiska Sällskapet und dem ECM 16 Organisationskommittén.

ckende Liganden sowie unsymmetrische und semiverbrückende Carbonylliganden mit Pd-C-Abständen von 2.3–2.5 Å vor, die damit kleiner als der Pd-C-van-der-Waals-Abstand sind. Terminal koordinierende Carbonylgruppen finden sich ausschließlich an Nickelatomen. Sowohl Homo- als auch Heterometallkanten werden durch CO-Liganden überbrückt. Von den verschiedenen $\text{Ni}_{3-x}\text{Pd}_x$ -Dreiecksflächen ($x=0-3$) sind nur die Pd_3 -Dreiecke in keinem Fall von einer flächenüberbrückenden Carbonylgruppe überdacht. Der Befund, dass CO bei **1** gegenüber Pd ausschließlich als verbrückender Ligand auftritt, ist in Einklang mit seiner bevorzugten Koordination als verbrückendes Adsorbat auf Pd-Oberflächen unterschiedlicher Topologie.^[15] Die Erklärung für eine solche bevorzugte Koordination lieferte eine theoretische Untersuchung.^[16]

Der HCBC **2**^[17] weist eine Metallstruktur, die mit der von **1** eng verwandt ist, und eine ähnliche Verteilung der Carbonylliganden auf, bei der ebenfalls überdachte Pd_3 -Flächen vorkommen. Wie Abbildung 2 (rechts) zeigt, leitet sich das Metallgerüst formal von **1** durch den sandwichartigen Einschub einer Ni_6Pd_4 -Schicht zwischen die beiden abgestumpften $\nu_3\text{-Ni}_8\text{Pd}_8$ -Tetraeder und die Anlagerung von vier überdachenden Ni-Atomen ab. Dies hat zur Folge, dass vier Pd-Atome in kuboktaedrischen Einheiten eingeschlossen sind.

Die Ni-umkleideten Palladium-Clusterkerne von **1** und **2** (Abbildung 3) haben in ihrer Struktur wenig Ähnlichkeit mit den bis jetzt bekannten Ni-Pt-HCBCs $[\text{H}_{4-n}\text{Ni}_9\text{Pt}_3(\text{CO})_{21}]^{n-}$ ($n=2-4$), $[\text{Ni}_{36}\text{Pt}_4(\text{CO})_{45}]^{6-}$ und $[\text{H}_{6-n}\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}]^{n-}$ ($n=4-6$).^[18] Die einzige Ähnlichkeit besteht in den Metallatomen der äußeren Ni_6Pd_3 -Einheiten, die wie die entsprechenden Einheiten von $[\text{H}_{4-n}\text{Ni}_9\text{Pt}_3(\text{CO})_{21}]^{n-}$ angeordnet sind.

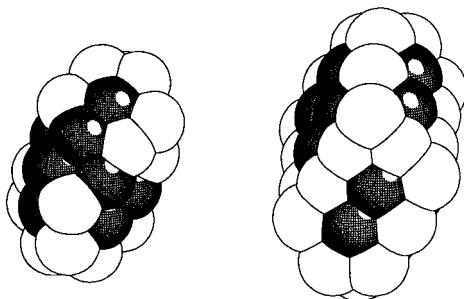


Abbildung 3. Kalottenmodelle der Ni-umkleideten Pd-Gerüste von **1** (links) und **2** (rechts).

Extended-Hückel(EH)-MO-Rechnungen an **1** und **2** mit dem Programm CACAO^[19] ergeben klare Energielücken nach dem 360. bzw. dem 500. Molekülorbital (in der Reihe zunehmender Energie). Die vier bzw. sechs zusätzlichen Valenzelektronen, die in **1** und **2** vorliegen, besetzen dicht beieinanderliegende, schwach antibindende Molekülorbitale, die sich über den inneren Metallkern und die Carbonylliganden erstrecken. Die Natur der Grenzorbitale und die Energieabstände zwischen ihnen lassen darauf schließen, dass **1** und **2** mehrere Valenzelektronen aufweisen und magnetisch sein könnten.^[20, 21] Vorläufige magnetische Messungen bei Raumtemperatur mit der Gouy-Methode lieferten jedoch keine Bestätigung für das Vorliegen ungepaarter Elektronen bei **1** und **2**.

Sowohl **1** als auch **2** eliminieren in einer Kohlenmonoxidatmosphäre leicht $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und liefern instabile Spezies, die kaum Nickel enthielten; deren Lösungen zeigen im IR-Spektrum Bandenmuster, die fast deckungsgleich mit denen kleinster carbonylierter kristalliner Pd/Poly(vinylpyrrolidon)-Kolloide sind,^[22] und von der jeweiligen Redoxstufe abhängige Absorptionswellenzahlen (terminales und verbrückendes CO im Bereich 2040–1990 (mw) bzw. 1930–1890 cm^{-1} (s)). Die Ni-Pd-HCBCs könnten sich daher zumindest als Vorstufen für Palladiumcarbonylkolloide mit genau einstellbarer Größe eignen.

Experimentelles

$[\text{Pd}(\text{SEt}_2)_2\text{Cl}_2]$ (1.80 g, 5.04 mmol) wurde unter Röhren innerhalb von 6 h portionsweise zu einer Lösung von $[\text{NnBu}_4]_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$ (3.54 g, 3.02 mmol) in THF (60 mL) gegeben. Nach 12 h wurde die erhaltene dunkelbraune Lösung filtriert. Der mikrokristalline Niederschlag wurde gründlich mit Wasser (40 mL) sowie THF (40 mL) gewaschen und mit Aceton (40 mL) extrahiert; nach Überschichtung mit *n*-Hexan (60 mL) schieden sich schwarze Prismen von $[\text{NnBu}_4]_2[\mathbf{1}]$ ab (743 mg, 49.8% bezogen auf Pd). Das Salz ist löslich in Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid und schlecht löslich oder unlöslich in THF, Alkoholen und unpolaren Lösungsmitteln. IR (Acetonitril): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2016$ (s), 1883 (m), 1820 cm^{-1} (m).

Durch Überschichtung der filtrierten THF-Reaktionslösung mit *n*-Hexan wurden schwarze Kristalle von $[\text{NnBu}_4]_2[\mathbf{2}] \cdot x\text{C}_6\text{H}_{14}$ (94 mg) erhalten. Das Salz ist löslich in Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, schlecht löslich in THF und unlöslich in Alkoholen und unpolaren Lösungsmitteln. IR (Acetonitril): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2015$ (s), 1863 (ms), 1800 cm^{-1} (w).

Eingegangen am 5. November 1999 [Z 14235]

- [1] V. A. Spasov, K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5344.
- [2] Anders als bei Nickel und Platin wurden Palladiumcarbonylkomplexe in Lösung nur mit Hilfsliganden erhalten.^[3] $[\text{Pd}(\text{CO})_4]$ wurde in Tieftemperaturmatrices hergestellt und zersetzt sich beim Erwärmen.^[4] Auf Aluminiumoxid gezüchtete Pd-Inseln^[5] und Einkristall-Pd-Oberflächen absorbieren leicht Kohlenmonoxid.^[6] Ferner wurde ein postulierter $[\text{Pd}_{13}(\text{CO})_x]$ -Cluster in einem NaY-Zeolit-Superkäfig eingeschlossen.^[7]
- [3] K. R. Dixon, A. C. Dixon in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 9 (Hrsg.: R. J. Puddephatt), Pergamon, London, **1995**, S. 198–223.
- [4] E. P. Kundig, D. McIntosh, M. Moskovits, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7234.
- [5] J. Libuda, A. Sandell, M. Baumer, H.-J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 429.
- [6] Y. Y. Yeo, L. Vattuone, D. A. King, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1990.
- [7] L.-L. Sheu, H. Knözinger, W. M. H. Sachtler, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8125.
- [8] M. Kawano, J. W. Bacon, C. F. Campana, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7869.
- [9] N. T. Tran, M. Kawano, D. R. Powell, R. K. Hayashi, C. F. Campana, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5945.
- [10] N. T. Tran, M. Kawano, D. B. Powell, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10986.
- [11] Kristallstrukturanalyse von $[\text{NnBu}_4]_2[\mathbf{1}]$: triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 15.9373(15)$, $b = 15.9431(15)$, $c = 17.2319(16)$ Å, $\alpha = 74.692(1)$, $\beta = 73.652(1)$, $\gamma = 79.099(1)$ °, $V = 4021.1(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.954$ g cm⁻³, graphitmonochromatisierte Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 36.20$ cm⁻¹. An einem in Luft aufgesetzten Kristall mit den ungefähren Abmessungen $0.25 \times 0.15 \times 0.10$ mm wurden auf einem Bruker-SMART2000-Diffraktometer bei 293 K 28472 Reflexe mit $1.61^\circ < \theta < 58.60^\circ$ gemessen. Die Daten wurden hinsichtlich

Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekten korrigiert (empirische Absorption SADABS,^[12] Transmissionsfaktoren 0.398–0.696). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR97^[13]) und mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode verfeinert (SHELX93,^[14] 7948 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Alle Atome des Anions wurden anisotrop verfeinert. Aufgrund hoher thermischer Auslenkungen sind einige C-C-Abstände der Tetrabutylammoniumkationen ungewöhnlich kurz. Der abschließende R -Wert betrug 0.0575 ($wR = 0.1545$). Max. Restelektronendichte -1.19 e Å^{-3} . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-134987“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

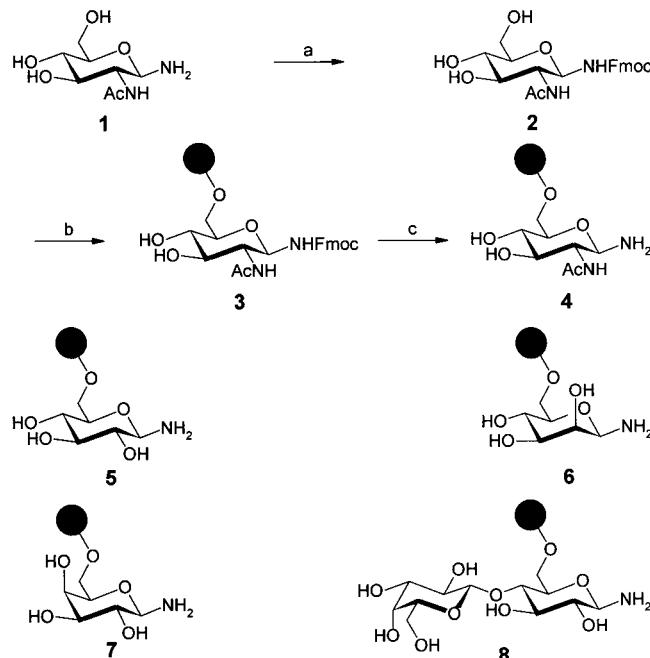
- [12] G. M. Sheldrick, SADABS, Universität Göttingen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *24*, 435.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELX93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1993**.
- [15] A. M. Bradshaw, F. M. Hoffman, *Surf. Sci.* **1978**, *72*, 513; A. Brown, J. C. Vickerman, *Surf. Sci.* **1983**, *124*, 267; H. Conrad, G. Ertl, J. Koch, E. E. Latta, *Surf. Sci.* **1974**, *43*, 462.
- [16] A. B. Anderson, M. K. Awad, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7854.
- [17] Kristallstrukturanalyse von $[\text{NnBu}_4]_2[\mathbf{2}] \cdot x \text{C}_6\text{H}_{14}$: Raumgruppe $P2(1)/n$, $a = 20.449(4)$, $b = 18.066(4)$, $c = 29.392(6) \text{ Å}$, $\beta = 97.659(4)^\circ$, $V = 10762(4) \text{ Å}^3$, $Z = 2$. Bei allen gemessenen Kristallen wurde während der Datensammlung eine rasche Intensitätsabnahme beobachtet. Einige terminale Carbonylgruppen zeigten eine anomale thermische Bewegung; zudem waren einige *n*-Butylketten der Kationen und die eingeschlossenen *n*-Hexanmoleküle teilweise fehlgeordnet. Die Struktur ließ sich nur bis zu den nicht zufriedenstellenden Faktoren $R = 0.098$ und $wR = 0.259$ verfeinern.
- [18] A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, G. Piva, G. Piro, M. Sansoni, B. T. Heaton, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, C5; F. Demartin, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. Macchi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 552; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 531; A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 696.
- [19] C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 399.
- [20] G. Longoni, C. Femoni, M. C. Iapalucci, P. Zanello in *Metal Clusters in Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: P. Braunstein, L. Oro, P. Raithby), WILEY-VCH, Weinheim, **1999**, S. 1137–1158.
- [21] F. Fabrizi de Biani, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. Zanello, A. Ceriotti, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3721.
- [22] J. S. Bradley, J. M. Millar, E. W. Hill, S. Behal, B. Chaudret, A. Duteil, *Faraday Discuss.* **1991**, *92*, 255.

Festphasensynthese ungeschützter N-Glycopeptidbausteine für die SPOT-Synthese von N-Glycopeptiden

Laurence Jobron und Gerd Hummel*

Für die chemische Synthese von *N*-Glycopeptiden sind bereits zahlreiche Methoden bekannt.^[1] Hauptsächlich werden dazu geschützte Glycosylamine eingesetzt,^[2, 3] da die Verwendung ungeschützter Glycosylamine im Allgemeinen geringe Ausbeuten mit sich bringt^[4, 5] und die erhaltenen Verbindungen aufwändig chromatographisch gereinigt werden müssen. Wir stellen hier eine neue, effiziente Methode für die Festphasensynthese ungeschützter *N*-Glycopeptidbausteine und deren Einsatz in der Synthese von *N*-Glycopeptidbibliotheken auf kontinuierlichen Oberflächen (SPOT-Synthese) vor. Die SPOT-Synthese auf Cellulose ist eine hocheffiziente Methode zur schnellen, örtlich gerichteten Synthese von Peptiden.^[6]

D-Glucose, *D*-Mannose, *D*-Galactose, *D*-Lactose sowie *N*-Acetyl-*D*-Glucosamin wurden nach bekannten Verfahren zu den entsprechenden β -*D*-Glycosylaminen umgesetzt.^[4, 7–10] Zur temporären Blockierung der Aminofunktion wurden sie mit 9-Fluorenylmethyl-*N*-succinimidylcarbonat (Fmoc-OSu) in Pyridin umgesetzt. Die entsprechenden Fmoc-geschützten Derivate ließen sich nach Röhren in einem Gemisch aus Wasser und Dichlormethan als Feststoffe isolieren und wurden an mit Triphenylmethyl(Trityl)-chlorid funktionalisiertem Polystyrol-Harz (1.6 mmol g⁻¹) immobilisiert (in Schema 1 für GlcNAc gezeigt).^[11] Die chemische Beladung



Schema 1. a) Fmoc-OSu, Pyridin, 20 °C, 18 h; b) Tritylchlorid-Harz, Pyridin, 60 °C, 8 h; c) 20-proz. Piperidin, DMF, 20 °C, 30 min.

[*] Dr. G. Hummel, Dr. L. Jobron

Jerini Bio Tools GmbH

Rudower Chaussee 29, 12489 Berlin (Deutschland)

Fax: (+49) 30-6392-6395

E-mail: hummel@jerini.de