

Synthese, ^{31}P - und ^{199}Hg -NMR-Spektroskopie der achtegliedrigen Ringverbindung $[\text{Hg}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{DMSO})_4]^{4+}(-\text{O}_3\text{SCF}_3)_4$

Maria Lusser und Paul Peringer*

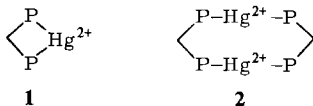
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck,
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck, Austria

Eingegangen am 31. Juli 1984

Synthesis, ^{31}P and ^{199}Hg NMR Spectroscopy of the Eight-membered Ring Compound $[\text{Hg}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{DMSO})_4]^{4+}(-\text{O}_3\text{SCF}_3)_4$

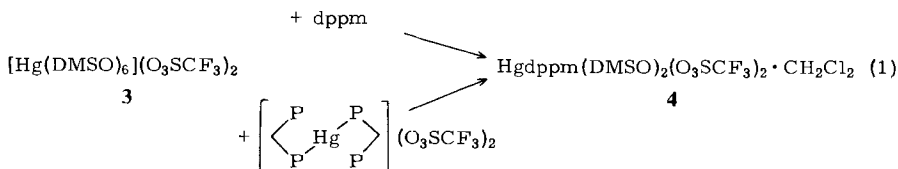
The cationic eight-membered metallacyclic title compound **4** (with ring **2**) has been prepared in high yield by the reaction of $[\text{Hg}(\text{DMSO})_6](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ with bis(diphenylphosphino)methane (dppm) or $[\text{Hg}(\eta^1\text{-dppm})_2](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$. The structure in solution has been characterized using ^{31}P and ^{199}Hg NMR spectroscopy. For the first time a metal-metal spin-spin coupling in $[\text{M}_2(\mu\text{-dppm})_2]$ rings without formal metal-metal bond is reported ($J(^{199}\text{Hg}, ^{199}\text{Hg}) = 699 - 1061$ Hz depending on the solvent).

Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) kann in einkernigen Komplexen als einzähniger oder chelatisierender Ligand, in mehrkernigen Komplexen auch als brückenbildender Ligand wirken. Beispiele für alle drei Bindungsarten in Übergangsmetallverbindungen sind bekannt¹⁾. Für den bisher unbekannten Quecksilber-dppm-1 : 1-Komplex erscheint dementsprechend die Chelatstruktur **1** oder die dimere verbrückte Struktur **2** als möglich (dppm ist in abgekürzter Weise gezeichnet). Ganz allgemein ist der infolge von Chelatbindung entstehende viergliedrige Ring gespannt, so daß dppm die Tendenz zeigt, auf den einzähnigen oder verbrückenden Bindungsmodus auszuweichen¹⁾.



Ergebnisse und Diskussion

Eine Suspension von $[\text{Hg}(\text{DMSO})_6](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ (**3**) in Dichlormethan wird nach Zugabe von einem Moläquivalent Bis(diphenylphosphino)methan innerhalb einiger Minuten klar. Aus der Lösung lassen sich farblose Kristalle der Zusammensetzung **4** isolieren. Dasselbe Produkt entsteht auch aus $[\text{Hg}(\eta^1\text{-dppm})_2](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ und **3** (Gl. 1).



Die Verbindung **4** ist in CH_2Cl_2 schwer, in Aceton, DMF, DMSO und Methanol gut löslich. Das Quecksilber ist in **4** vierfach koordiniert (2 PPh_2 -Gruppen, 2 DMSO). In Anbetracht der schwachen Liganden DMSO ist ein großer Winkel $\text{P}-\text{Hg}-\text{P}$ zu erwarten^{2,3)}, dem die Struktur **2** entgegenkommen würde.



Mittels NMR-Spektroskopie konnte für **4** in Lösung die Ringstruktur **2** gesichert werden: Es existieren drei NMR-relevante Isotopomere: eines ohne Quecksilber-199-Kerne (**2**, Isotopomerenhäufigkeit 69.2%; ^{199}Hg : $I = \frac{1}{2}$, 16.8%), das mit einem ^{199}Hg -Atom (**5**, Häufigkeit 28.0%) und das Isotopomere mit zwei ^{199}Hg -Kernen (**6**, Häufigkeit 2.8%). Von besonderer Aussagekraft für die Struktur sind die Spektren der Isotopomeren **5** und **6**: Das Quecksilber-199-NMR-Spektrum von **5** besteht aus Triplets von Triplets (Abb. 1). Dieses Muster entsteht durch Kopplung von ^{199}Hg mit zwei benachbarten Phosphor-Atomen und zwei weiteren Phosphor-Atomen über drei Bindungen. Bemerkenswert erscheint die Größe der Kopplungskonstante $^3J(^{199}\text{Hg}, ^{31}\text{P})$, die mit 118–147 Hz (Tab. 1) etwa dreimal so groß wie in den Ringverbindungen $[\text{Hg}_n(\mu\text{-PR}_2)_n\text{L}_n]$, $n = 3-5$, ist⁴⁻⁶⁾. Ein weiterer Strukturbeweis ist die Beobachtung der Kopplung $\text{P}-\text{C}-\text{P}$ im ^{31}P -NMR-Spektrum des Isotopomeren **5**. Dies wird durch die Inäquivalenz der Phosphor-Atome infolge $^1J(^{199}\text{Hg}, ^{31}\text{P}) \gg ^3J(^{199}\text{Hg}, ^{31}\text{P})$ ermöglicht. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ und $\delta(^{199}\text{Hg})$ sowie die Kopplungskonstante $^1J(^{199}\text{Hg}, ^{31}\text{P})$ befinden sich in dem für kationische Quecksilberverbindungen mit zwei Phosphan-Liganden erwarteten Bereich⁷⁾ (Tab. 1).

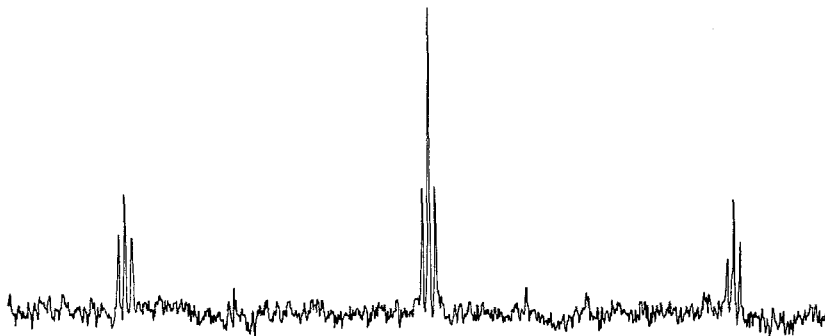


Abb. 1. $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von $[\text{Hg}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{DMSO})_4](\text{O}_3\text{SCF}_3)_4$ (**4**) in Aceton

Tab. 1. NMR-Parameter von $[\text{Hg}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{DMSO})_4](\text{O}_3\text{SCF}_3)_4$ (**4**)^{a)}

Lösungsmittel	Aceton	DMF	MeOH	DMSO
$\delta(^{199}\text{Hg})$	1401	1361	1395	1435
$\delta(^{31}\text{P})$	37.8	36.8	37.0	36.1
$^1J(^{199}\text{Hg}, ^{31}\text{P})$	5530	5675	5390	5698
$^3J(^{199}\text{Hg}, ^{31}\text{P})$	130	147	136	118
$^2J(^{31}\text{PC}^{31}\text{P})$	26	32	24	26
$^4J(^{199}\text{Hg}, ^{199}\text{Hg})$	827	959	1061	699

^{a)} 0.1 mmol/ml Lösungsmittel, chemische Verschiebungen δ in ppm, bezogen auf 85proz. H_3PO_4 bzw. wäßrige $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung (2 mmol HgO /ml 60proz. HClO_4), Kopplungskonstanten in Hz.

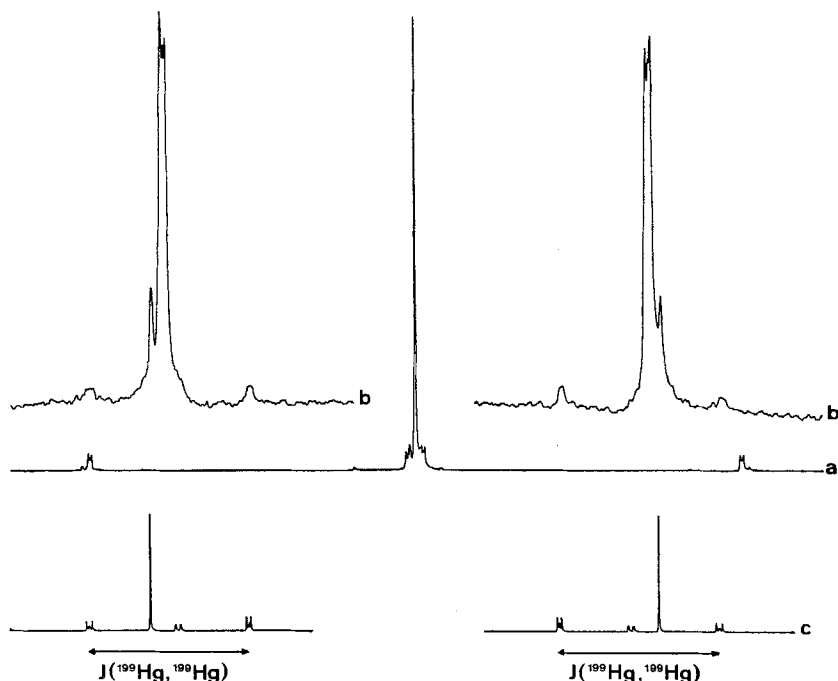


Abb. 2. a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von $[\text{Hg}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{DMSO})_4](\text{O}_3\text{SCF}_3)_4$ (4) in Aceton

b) Linker und rechter ^{199}Hg -Satellitenteil von Abb. 2a vergrößert

c) Berechnetes ^{31}P -NMR-Spektrum eines $[\text{H}_2^{199}\text{Hg}_2][\text{Hg}_2(\mu\text{-dppm})_2]$ -Rings (6) (Parameter laut Tab. 1), Ausschnitt entsprechend Abb. 2b

Der interessanteste zusätzliche Parameter des Isotopomeren 6 ist die Kopplung zwischen den beiden Quecksilber-199-Atomen. Abb. 2a zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum von 4, der linke und rechte ^{199}Hg -Satellitenteil ist in Abb. 2b vergrößert. Abb. 2c zeigt den Abb. 2b entsprechenden Teil des für das Isotopomere 6 berechneten ^{31}P -NMR-Spektrums. Die Kopplungskonstante $^4J(^{199}\text{Hg}, ^{199}\text{Hg})$ beträgt in Abhängigkeit vom Lösungsmittel 699–1061 Hz (Tab. 1). Kopplungen zwischen Quecksilber-199-Kernen sind außergewöhnlich groß: Unlängst wurde über die erste $^1J(^{199}\text{Hg}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplung berichtet, die mit 139600 Hz die mit Abstand größte bisher bekannte skalare Kopplung darstellt⁸⁾. Die Kopplungskonstanten $^2J(^{199}\text{Hg}, ^{199}\text{Hg})$ in $(\text{Hg}-\text{P})_4$ -Achtringverbindungen betragen zwischen 2435 und 2959 Hz⁴⁾. $[\text{M}_2(\mu\text{-dppm})_2]$ -Metallacyclen sind für verschiedene Übergangsmetalle (z.B. Au, Ag, Pt, Rh usw.) bekannt^{9–12)}. Kürzlich wurden auch Heterodimetallacyclen $[\text{MM}'(\mu\text{-dppm})_2]$ mit $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ und $\text{M}' = \text{W}, \text{Ir}, \text{Rh}, \text{Ag}, \text{Au}$ und Hg beschrieben^{12–15)}. In keinem Fall wurde jedoch bis jetzt über die Beobachtung einer Metall-Metall-Kopplung in einem Ring ohne $\text{M}-\text{M}$ -Bindung berichtet. Für die Verbindungen des einwertigen Platins $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{X}_2]$, in denen eine $\text{Pt}-\text{Pt}$ -Bindung vorliegt, wurden $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten zwischen 8197 ($\text{X} = \text{Cl}$) und 9007 Hz ($\text{X} = \text{I}$) gemessen¹⁶⁾. Prinzipiell ist eine $\text{Hg}-\text{Hg}$ -Wechselwirkung in 4 nicht auszuschließen, da für andere d^{10} -Ionen (z.B. Au^{I}) in entsprechenden Verbindungen $\text{M}-\text{M}$ -Wechselwirkungen nachgewiesen wurden. Trotz der Größe der Kopplungskonstante $J(^{199}\text{Hg}, ^{199}\text{Hg})$ in 4 kann jedoch ohne Kenntnis des $\text{Hg}-\text{Hg}$ -Abstandes nichts über eine $\text{Hg}-\text{Hg}$ -Wechselwirkung ausgesagt werden.

Wir danken dem *Fonds zur Förderung der Wissenschaft*, Wien, für die Bereitstellung des NMR-Spektrometers.

Experimenteller Teil

Geräte: NMR: Bruker WP 80; Spektrensimulation: Programm PANIC auf Bruker Aspect 2000 Computer. – CHN-Analysen: Heraeus EA 415. – $[\text{Hg}(\text{DMSO})_6](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ (**3**)¹⁷⁾ und $[\text{Hg}(\eta^1\text{-dppm})_2](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ ¹⁸⁾ wurden der Literatur entsprechend hergestellt, alle anderen Reagentien sind kommerziell erhältlich.

Bis[μ-methylenbis(diphenylphosphan-P,P')]tetrakis(sulfinylbismethan-O)diquecksilber(4 +)-tetrakis(trifluormethansulfonat(– I)), Verbindung mit Dichlormethan (1 : 2) (**4**): Eine Suspension von 968 mg (1.00 mmol) **3** in 2 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren mit 384 mg (1.00 mmol) Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) versetzt. Man erhält innerhalb einiger min eine klare Lösung. Das Produkt fällt beim Animpfen mit 85% Ausb. (960 mg) in Form farbloser Kristalle aus. Schmp. 265 – 269 °C.

Zum gleichen Produkt gelangt man durch Umsetzung äquimolarer Mengen von **3** und $[\text{Hg}(\eta^1\text{-dppm})_2](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ in CH_2Cl_2 nach analoger Aufarbeitung.



Der Gehalt an DMSO und CH_2Cl_2 wurde durch ^1H -NMR-Integration bestätigt. Die Existenz von CH_2Cl_2 -Solvaten wurde auch für $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_2]$ -Ringverbindungen beschrieben¹²⁾.

- 1) R. J. Puddephatt, Chem. Soc. Rev. **1983**, 99.
- 2) H. B. Buerger, R. W. Kunz und P. S. Pregosin, Inorg. Chem. **19**, 3707 (1980).
- 3) N. A. Bell, T. D. Dee, P. L. Goggin, M. Goldstein, R. J. Goodfellow, T. Jones, K. Kessler, D. M. McEwan und I. W. Nowell, J. Chem. Res. (M) **1981**, 0201; (S) **1981**, 2.
- 4) J. Eichbichler und P. Peringer, Chem. Ber. **117**, 1215 (1984).
- 5) P. Peringer und J. Eichbichler, J. Organomet. Chem. **241**, 281 (1983).
- 6) J. Eichbichler und P. Peringer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 183.
- 7) R. Colton und D. Dakternieks, Aust. J. Chem. **34**, 323 (1981).
- 8) R. J. Gillespie, P. Granger, K. R. Morgan und G. J. Schrobilgen, Inorg. Chem. **23**, 887 (1984).
- 9) H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 2751 (1977).
- 10) D. M. Ho und R. Bau, Inorg. Chem. **22**, 4073 (1983).
- 11) A. F. M. J. Vanderploeg und G. Vankoten, Inorg. Chim. Acta **51**, 225 (1981).
- 12) C. R. Langrick, D. M. McEwan, P. G. Pringle und B. L. Shaw, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1983**, 2487.
- 13) D. M. McEwan, P. G. Pringle und B. L. Shaw, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 1240.
- 14) W. S. McDonald, P. G. Pringle und B. L. Shaw, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 861.
- 15) P. G. Pringle und B. L. Shaw, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 956.
- 16) N. M. Boag, J. Browning, C. Crocker, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. Murray und J. L. Spencer, J. Chem. Res. (M) **1978**, 2962; (S) **1978**, 228.
- 17) P. Peringer, J. Inorg. Nucl. Chem. **42**, 1501 (1980).
- 18) P. Peringer und M. Lusser, Inorg. Chem., im Druck.

[239/84]