

Diss. ETH Nr. 8172

BILDUNG VON HETEROMETALLISCHEN CLUSTERN:  
EINE KOORDINATIONSCHEMISCHE UNTERSUCHUNG  
VON PLATIN-CARBONYL-PHOSPHIN-CLUSTERN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
der  
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZUERICH

vorgelegt von  
KLAUS-HERMANN DAHMEN  
dipl. Chem. ETH  
geboren am 25. Januar 1957  
von Beinwil am See (AG)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. L.M. Venanzi  
PD Dr. A. Baiker  
PD Dr. P.S. Pregosin

Zürich 1986

ZUSAMMENFASSUNG

Der erste Teil dieser Arbeit beschreibt einen neuen, einfachen und zu guten Ausbeuten führenden Darstellungsweg für tri- und tetranukleare Platin-Carbonyl-Phosphin-Cluster des Typs  $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PR}_3)_3]$ , [333], und  $[\text{Pt}_4(\mu_2\text{-CO})_5(\text{PR}_3)_4]$ , [454], ausgehend von  $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  und  $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ .

Anhand von Reaktivitätsuntersuchungen des [333]-Verbands kann gezeigt werden, dass  $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PR}_3)_3]$  vorwiegend an oxidativen Additionsreaktionen beteiligt ist. Diese Reaktionen führen häufig zur Spaltung des Clusterdreiecks in die Fragmente "Pt(CO)(PR<sub>3</sub>)".

Aus der Protonierungsreaktion des [333]-Clusters mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ , bei der das Platin-Dreieck erhalten bleibt, kann geschlossen werden, dass  $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PR}_3)_3]$  eine nicht-bindende Elektronendichte zur Verfügung haben muss.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Darstellung von heterometallischen Platin-Carbonyl-Phosphin-Clustern, bei denen das Grundgerüst von  $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PR}_3)_3]$  erhalten bleibt. Durch Umsetzung mit  $\text{HgR}_2$  kann der Quecksilbercluster  $[\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PR}_3)_3\}_2\text{Hg}_2]$  erhalten werden. Bei der Reaktion des [333]-Clusters mit  $\text{HgXR}$ ,  $\text{HgX}_2$  und  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  können Cluster der Zusammensetzung  $[\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PR}_3)_3\}(\text{HgX})_2]$  isoliert werden.  $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PR}_3)_3]$ , [333], vermag als 2-Elektronendonator aufzutreten, der an die Kationen  $\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$ ) koordiniert und dabei einen Sandwichcluster bildet. Die Röntgenstruktur des Sandwichclusters  $[\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PPr}^i_3)_3\}_2\text{Ag}]^+$  liegt vor. Durch Umsetzung von  $\text{M}(\text{PR}_3)^+$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ ) mit [333]-Clustern können ebenfalls heteronukleare Cluster gebildet werden. Die Röntgenstruktur von  $[\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PPr}^i_3)_3\}\{\text{Cu}(\text{PPr}^i_3)\}]\text{PF}_6$  zeigt, dass auch hier das Platin-Dreieck erhalten bleibt.

Diese Arbeit wird durch eine grosse Sammlung von Infrarot-, sowie von  $^{31}\text{P}$ - und  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Daten ergänzt, anhand derer ein klarer Zusammenhang zwischen der Nukleophilie der Phosphine und der  $^1\text{J}(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung gezeigt werden kann.

ABSTRACT

The aim of this work was the preparation of mixed metal clusters containing as a fundamental constituent the platinum cluster  $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_2(\text{PR}_3)_3]$ .

In the first part of the thesis a novel and simple method for synthesizing tri- and tetranuclear platinum-carbonyl-phosphine clusters of the types  $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_2(\text{PR}_3)_3]$ , [333], and  $[\text{Pt}_4(\mu_2\text{-CO})_5(\text{PR}_3)_4]$ , [454], in high yields is described, using  $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  and  $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$  as starting materials.

Reactivity studies of the [333] cluster have shown that  $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_2(\text{PR}_3)_3]$  participates mainly in oxidative addition reactions. Such processes often result in the cleavage of the cluster triangle and the formation of "Pt(CO)(PR<sub>3</sub>)" fragments. The protonation reaction of the [333] cluster with  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ , where the platinum triangle remains unchanged, leads to the conclusion that  $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_2(\text{PR}_3)_3]$  must be able to make use of a non-bonding electron density.

The second part of the thesis deals with the preparation of heterometallic platinum-carbonyl clusters, where the basic structure of  $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_2(\text{PR}_3)_3]$  is retained.

The mercury cluster  $[\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_2(\text{PR}_3)_3\}_2\text{Hg}_2]$  can be obtained by the reaction of [333] cluster with  $\text{HgR}_2$ . However, when  $\text{HgXR}$ ,  $\text{HgX}_2$ , and  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  are used, clusters with the composition  $[\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_2(\text{PR}_3)_3\}(\text{HgX})_2]$  can be isolated.

$[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_2(\text{PR}_3)_3]$  can act as a two electron donor and is thus able to coordinate to cations of the type  $\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$ ) leading to the formation of sandwich clusters. The X-ray structure of the sandwich cluster  $[\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_2(\text{PPr}^i_3)_3\}_2\text{Ag}]^+$  could be obtained. The reaction of  $\text{M}(\text{PR}_3)^+$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ ) with the [333] cluster also resulted in the formation of heteronuclear clusters. The X-ray structure of  $[\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_2(\text{PPr}^i_3)_3\}\{\text{Cu}(\text{PPr}^i_3)\}]\text{PF}_6$  shows that the platinum triangle is retained in this case, also.

The thesis is supplemented with a large collection of infrared spectra, as well as  $^{31}\text{P}$  and  $^{195}\text{Pt}$  NMR data, with which a distinct relationship between the nucleophilicity of the phosphines and the  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  coupling constant can be achieved.