

Synthese, Charakterisierung und Dynamik von $[\text{Hg}(\eta^1\text{-dppm})_3](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$, dppm = Bis(diphenylphosphino)methan

Synthesis, Characterisation and Fluxionality of $[\text{Hg}(\eta^1\text{-dppm})_3](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$, dppm = Bis(diphenylphosphino)methane

Maria Lusser und Paul Peringer*

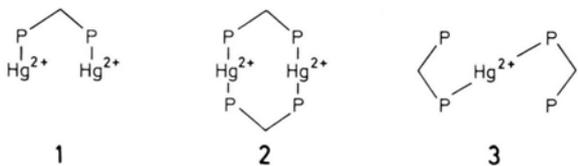
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck, Austria

Z. Naturforsch. **40b**, 1417–1418 (1985); eingegangen am 17. Mai 1985

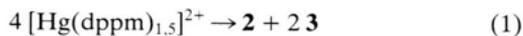
Mercury, Bis(diphenylphosphino)methane, Fluxionality, ^{31}P NMR Spectra, ^{199}Hg NMR Spectra

The title compound is formed from $[\text{Hg}(\eta^1\text{-dppm})_2](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ and dppm, and is fluxional on the NMR time scale as the result of fast intramolecular displacement of coordinated phosphorus by free phosphorus in the $\eta^1\text{-dppm}$ ligands; at temperatures above 253 K intermolecular ligand exchange sets in.

Kationische Quecksilber-dppm Komplexe sind in den Stöchiometrien 2:1 (**1**), 1:1 (**2**) und 1:2 (**3**) bekannt [1–3] (dppm ist in den Strukturformeln als $\overset{\wedge}{\text{P}}\text{P}$ gezeichnet).



Eine Verbindung der Stöchiometrie 1:1,5 (entsprechend 3 Phosphoratomen pro Quecksilber) existiert nicht, sondern disproportioniert gemäß Gl. (1) zu **2** und **3**.



Quecksilber koordiniert bis zu 4 tertiäre Phosphanmoleküle.

Da das Quecksilber in dem 1:2-Komplex **3** trotz der Anwesenheit von 4 Phosphoratomen pro Quecksilber, entsprechend dem einzähligen Bindungsmodus von dppm nur von 2 Phosphoratomen koordiniert ist [2], war es von Interesse, auch die Stöchiometrien 1:3 und 1:4 zu untersuchen.

* Sonderdruckeranforderungen an Dr. P. Peringer.

Ergebnisse und Diskussion

Durch Umsetzung von **3** mit dppm gelangt man zu der Verbindung $[\text{Hg}(\text{dppm})_3](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ (**4**). Diese Verbindung ist auch ausgehend von **1**, **2** oder $[\text{Hg}(\text{DMSO})_6](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ und dppm in den entsprechenden Stöchiometrien erhältlich. Als einzige Verbindung der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{dppm})_3]$ ist bisher der Komplex $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ beschrieben [4], in dem Molybdän hexakoordiniert ist und dppm als Chelatligand fungiert. Eine analoge Struktur ist für **4** auszuschließen, da Quecksilber maximal 4 tertiäre Phosphanliganden koordiniert [5–6]. Phosphor-31- und ^{199}Hg -NMR-spektroskopische Resultate ergeben dagegen eine Koordination des Quecksilbers durch 3 einzählige dppm-Liganden: Das Phosphor-31-NMR-Spektrum von **4** in CH_2Cl_2 bei 253 K zeigt ein Signal mit ^{199}Hg -Satelliten ($\delta(^{31}\text{P})$: 6,6 ppm, $J(^{199}\text{Hg}-^{31}\text{P})$: 1627 Hz). Das Quecksilber-199-NMR-Spektrum zeigt ein Septett bei 1874 ppm mit entsprechenden Kopplungskonstanten. Diese Erscheinungsform ist auf raschen intra-molekularen Austausch der koordinierten und der freien Phosphoratome der $\eta^1\text{-dppm}$ -Liganden zurückzuführen. Unter diesen Bedingungen degeneriert das für die Struktur $[\text{Hg}(\eta^1\text{-dppm})_3]^{2+}$ zu erwartende $\text{AA}'\text{A}''\text{MM}'\text{M}''\text{X}$ -Spektrum zu einem A_6X -Spektrum. Als Phosphor-31-Verschiebung erscheint unter diesen Voraussetzungen der Mittelwert der Verschiebungen der koordinierten und der freien Phosphoratome, als Hg-P-Kopplungskonstante der Mittelwert von $^1J(^{199}\text{Hg}-^{31}\text{P})$ und $^3J(^{199}\text{Hg}-^{31}\text{P})$, wobei sich die experimentellen Daten jeweils im erwarteten Bereich [6] bewegen. Das Gebiet des auf der NMR-Zeitskala langsamen Austausches konnte aufgrund der geringen Löslichkeit von **4** bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet werden. Bei Temperaturen über 253 K verbreitern sich die ^{199}Hg -Satelliten infolge einsetzenden intermolekularen Austausches.

Die Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Hg}(\text{dppm})_4]^{2+}$ existiert, vermutlich aus sterischen Gründen, nicht.

Die Koordination eines dritten Diphosphan-Liganden ist nur bei η^1 -gebundenen Liganden möglich: Die Komplexe $[\text{Hg}(\text{LL})_2]^{2+}$, LL = dppe oder dppp (Bis(diphenylphosphino)ethan bzw. Bis(diphenylphosphino)propan), in denen die Liganden chelatierend vorliegen, bilden keine zu **4** analogen Verbindungen (Gl. (2)).



Ebenso bildet sich aus $[\text{Pt}(\eta^2\text{-dppm})_2]\text{Cl}_2$, entsprechend dem Chelat-Bindungsmodus der dppm-Liganden, keine Verbindung $[\text{Pt}(\text{dppm})_3]\text{Cl}_2$.



Experimenteller Teil

Geräte: NMR: Bruker WP-80 (Referenzsubstanzen: 85-proz. H_3PO_4 bzw. wäßrige $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung (2 mmol HgO pro ml 60-proz. HClO_4)), CHN-Analyse: Heraeus EA 415.

$[\text{Hg}(\text{DMSO})_6](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$, **1**, **2** und **3** wurden nach Literaturvorschriften hergestellt [1–3, 7], alle anderen Reagenzien sind kommerziell erhältlich.

Herstellung von Tris[η^1 -bis(diphenylphosphino)methan-P]quecksilber(2+)bis[trifluormethansulfonat] (**4**): 127 mg (0,100 mmol) **3** und 38,4 mg (0,100 mmol) Bis(diphenylphosphino)methan werden in 1 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand unter Rühren mit 1 ml H_2O versetzt, wobei **4** als weißes Pulver

in praktisch quantitativer Ausbeute anfällt. Beim Abkühlen einer konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung wird **4** kristallin erhalten; Schmp. 93–96 °C.



Gef. C 56,4 H 4,2,

Ber. C 56,0 H 4,0.

Zum gleichen Produkt gelangt man ausgehend von $[\text{Hg}(\text{DMSO})_6](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ und 3 Moläquivalenten dppm, bzw. von **2** und 4 Moläquivalenten dppm, bzw. von **1** und 5 Moläquivalenten dppm nach analoger Aufarbeitung.

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

- [1] M. Lusser und P. Peringer, in Vorbereitung.
 [2] M. Lusser und P. Peringer, Chem. Ber. **118**, 2140 (1985).
 [3] P. Peringer und M. Lusser, Inorg. Chem. **24**, 109 (1985).
 [4] M. W. Anker, J. Chatt, G. J. Leigh und A. G. Wedd, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 2639.

- [5] H. Schmidbaur und K. H. Rätthlein, Chem. Ber. **106**, 2491 (1973).
 [6] R. Colton und D. Dakternieks, Aust. J. Chem. **34**, 323 (1981).
 [7] P. Peringer, J. Inorg. Nucl. Chem. **42**, 1501 (1980).