

Musterprotokoll für das AC3-Praktikum (Koordinationschemie)

Name, Vorname und Name, Vorname

München, den 15.03.2014

Aufgabe:

Herstellung und spektroskopische Charakterisierung von μ -[1,2-Bis(diphenylphosphanyl)methan]-decacarbonyl-triruthenium(0), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ nach einer Literaturvorschrift^[1]

1. Benötigte Chemikalien und deren Gefahreneinstufung:

Hier sind alle Gefahrstoffe aufzuführen, die bei der Präparation verwendet werden. Dazu sind vorhandene Betriebsanweisungen im Arbeitskreis (s. Intranet) bzw. Chemikalienkataloge oder Datenblätter der Hersteller zu nutzen.

Dodecacarbonyltriruthenium(0), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$; 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)methan, dppm; THF mit Natrium-benzophenonketyl, Methanol: R- und S-Sätze (s. Betriebsanweisungen des Arbeitskreises).

2. Grundlagen

Metallclusterverbindungen werden beispielsweise als Precursor-Komplexe in der homogenen Katalyse eingesetzt. In diesem Zusammenhang ist von Bedeutung, dass effiziente Synthesemethoden für deren Herstellung entwickelt werden. Sollen beispielsweise Phosphanliganden, die wichtige Steuerliganden in der Katalyse darstellen, in Metallcarbonylverbindungen wie z.B. $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ eingeführt werden, so erweist sich die Synthese oft als schwierig. Die dazu notwendigen Substitutionsreaktionen erfordern oft recht drastische Bedingungen (Thermolyse, Photolyse), zudem laufen sie in Bezug auf die gezielte Produktbildung häufig unkontrolliert (wenig selektiv) ab. Eine Möglichkeit der unter milden Bedingungen selektiv und nahezu quantitativ ablaufenden Substitution von Carbonylliganden stellt die durch Natrium-benzophenonketyl initiierte Abspaltung von CO-Liganden dar.^[1] Bei dieser Reaktionen wird die Übertragung eines Elektrons vom Benzophenonketyl-Radikal in das LUMO eines Carbonylliganden diskutiert. Dabei wird dessen Bindung an das Zentralatom soweit geschwächt, dass eine spontane Substitution möglich wird. Im Praktikumsversuch soll das genannte Prinzip auf das dreikernige Metallcarbonyl $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ angewendet werden, indem der zweizählige Phosphanligand dppm $[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2]$, 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)methan in das Metallgerüst eingeführt wird, wobei die Verbindung $[\text{Ru}_3(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_{10}]$ in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wird. Die Chemie von $[\text{Ru}_3(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_{10}]$ wurde in einer Übersichtsarbeit zusammengefasst.^[2]

3. Reaktionsgleichung, Stöchiometrie und Ausgangsstoffe



Gegenüber den Angaben in Ref. 1 wurden alle Mengen halbiert.

Dodecacarbonyltriruthenium(0) ($\text{C}_{12}\text{O}_{12}\text{Ru}_3$, $M_r = 639.33$) und 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)-methan ($\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2$, $M_r = 384.390$) wurden zur Verfügung gestellt.

Lösungsmittel: Eine blaue Lösung von Natrium-benzophenonketyl in THF wurde zur Verfügung gestellt, die benötigte Menge THF wurde davon abdestilliert.

Die als Katalysator benötigte Menge Na-Benzophenonketyl-Lösung in THF wurde direkt dem Destillationssumpf entnommen.

Mit 4-Å-Molsieb getrocknetes Methanol wurde zur Verfügung gestellt.

4. Arbeitsvorschrift

Hier die (eventuell modifizierte) Arbeitsvorschrift der Literatur angeben.

Alle Operationen werden unter Schutzgasatmosphäre in einem gut ziehenden Abzug ausgeführt.

In einem 100-mL-Schlenkgefäß werden $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (0.50 g, 0.78 mmol) und dppm (0.31 g, 0.80 mmol) mit 25 mL frisch destilliertem THF versetzt. Die Mischung wird unter Rühren mit einem Wasserbad auf ca. 45 °C erwärmt, bis eine klare orange Lösung resultiert. Der Stopfen des Schlenkgefäßes wird nun entfernt, wobei ein kontinuierlicher Schutzgasstrom über der Lösung zu gewährleisten ist. Jetzt wird vorsichtig ca. (Pasteurpipette) 1 mL einer Natrium-benzophenonketyl-Lösung in die Reaktionslösung gegeben, wobei sofort unter starkem Aufschäumen eine Gasentwicklung einsetzt. Die Lösung färbt sich dabei rasch orangebraun. Ist die Gasentwicklung abgeklungen, wird das Gefäß wieder verschlossen und die Mischung noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird unter Rühren auf ca. 2 mL eingeeengt. Unter starkem Rühren werden nun 20 mL Methanol zur eingeeengten Lösung gegeben, wobei das gebildete Produkt sofort als orange-braunes Pulver ausfällt. Das Produkt wird über eine Glasfilter-Rohrfritte abfiltriert und dreimal mit ca. 5 mL Methanol gewaschen. Schließlich wird für einige Stunden im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute nach Ref. 1: 0.69 g (91% der Theorie, bezogen auf $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$).

Charakterisierung nach Ref. 1: IR: $\nu(\text{CO})$ -Banden (Cyclohexan, cm^{-1}): 2086 (m), 2024 (sch), 2018 (st), 2005 (st), 1991 (schw), 1968 (m), 1965 (m), 1947 (schw). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.37$ (m, 20 H), $\delta = 4.29$ (t, 2 H, $^2J_{\text{PH}} = 10.5$ Hz, CH_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 20.6$ (s).

4. Beobachtungen

Berechnung der Ausbeute (Angabe in % der theoretischen Ausbeute) angeben und eine Diskussion im Falle von starken Abweichungen vornehmen!

Berechnung der Ausbeute und Vergleich mit der Literaturangabe:

0.71 g $C_{35}H_{22}O_{10}P_2Ru_3$ ($M_r = 967.70$) entsprechend 94% der Theorie, bezogen auf $[Ru_3(CO)_{12}]$.

5. Analytische Charakterisierung und Diskussion der gesammelten Daten

Bestimmung/Vergleich des Schmelzpunktes (falls angegeben).

Werte der Elementaranalyse (ber./gef.) angeben, wenn eine neue Substanz präpariert wurde.

Elementaranalyse (in Masseprozent), $C_{35}H_{22}O_{10}P_2Ru_3$ ($M_r = 967.70$), gefunden: C 43.76, H 2.05; berechnet: C 43.44; H 2.29.

Diskutieren Sie hier alle gesammelten spektroskopischen Daten und legen Sie als Anhang die beschrifteten Spektren bei.

IR-Spektroskopie:

Im Vergleich zum Ausgangsstoff $[Ru_3(CO)_{12}]$ (Punktgruppe D_{3h}), der im Lösungsspektrum drei Banden im Bereich der CO-Valenzschwingungen zeigt, ist die Bandenzahl im Produkt $[Ru_3(\mu\text{-dppm})(CO)_{10}]$ erhöht, da die Molekülsymmetrie erniedrigt ist. $\nu(CO)$ -Banden (Cyclohexan, cm^{-1}): 2091 (m), 2038 (sch), 2022 (st), 2008 (st), 1999 (schw), 1971 (m), 1969 (m), 1955 (schw).

1H -NMR-Spektroskopie:

Im 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) wurde neben den Protonensignalen für die Phenylsubstituenten bei $\delta = 7.39$ (m, 20 H) ein Triplet bei $\delta = 4.32$ (t, 2 H, $^2J_{PH} = 10.4$ Hz, CH_2) beobachtet. Da nur ein Signal als Triplet auftritt, bedeutet dies, dass die beiden Methylenprotonen chemisch äquivalent sind (nicht diastereotop).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie:

Im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) wird neben den Signalen für die C-Atome der Phenylsubstituenten (δ 138.1–127.5) das Signal für die CH_2 -Gruppe detektiert (δ 30.5). Wenn die NMR-Probe sehr konzentriert ist, können bei längeren Messzeiten auch die Signale für die C-Atome der Carbonylliganden detektiert werden (δ 212.1–207.0).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie:

Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) wird für das Produkt ein Signal für den koordinierten Diphosphanliganden bei $\delta = 20.6$ (s) gefunden. Es erscheint nur ein Signal, was bedeutet, dass die beiden P-Atome in der Verbindung als chemisch äquivalent anzusehen sind. Bezüglich der koordinationschemischen Verschiebung (*Coordination Induced Shift, CIS*) ergibt sich für den

Liganden bei der Koordination eine Tieffeldverschiebung von $\delta = 46.2$ (vgl. freier Ligand dppm: $\delta = -25.6$, CDCl_3). Begründet ist dies darin, dass die Koordinationszahl am Phosphoratom von drei auf vier erhöht wird.

Massenspektrum:

Im EI-Massenspektrum der Verbindung werden neben dem Peak für das Molekülion alle Fragmente gefunden, die auf eine sukzessive Abspaltung von CO-Gruppen aus dem Molekülion hindeuten. Die Ru-enthaltenden Fragmente zeigen das typische Isotopenmuster.

6. Literatur

Zitierte Literatur:

[1] M. I. Bruce, B. K. Nicholson, M. L. Williams, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 225–228.

[2] S. E. Kabir, G. Hogarth, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1285–1315.

Zum Kolloquium ansehen:

- Abschnitte 2 und 18 in Ref. 2.
- S. L. Queiroz, M. P. de Araujo, A. A. Batista, K. S. MacFarlane, B. R. James, *J. Chem. Educ.* **2001**, 78, 87–88.