

ANGEWANDTE CHEMIE

96. Jahrgang 1984
Heft 2
Seite 85-170

Metall-Kohlenstoff- und Metall-Metall-Mehrfachbindungen als Liganden in der Übergangsmetallchemie: Die Isolobal-Beziehung

Von F. Gordon A. Stone*

Als Folge der Erkenntnis, daß Metall-Kohlenstoff- und Metall-Metall-Mehrfachbindungen in niedervalenten Übergangsmetallkomplexen reaktive Zentren zur Anlagerung von Metall-Ligand-Fragmenten sein können, hat sich ein neues Synthesegebiet entwickelt. Die Produkte können sowohl homo- als auch heteronucleare Metall-Metall-Bindungen enthalten. Mit brückenbildenden Kohlenstoffatomen entstehen Dimetallacyclopropan- oder -cyclopropen-Strukturen, deren organische Komponenten (Alkylidien- oder Alkylidingeruppen) ein weitgefächertes Reaktionsverhalten zeigen. Das von Hoffmann et al. entwickelte isolobale Modell, das eine Beziehung zwischen den Grenzorbitalen organischer Gruppen und denen von Metall-Ligand-Fragmenten herstellt, ist zu einer erfolgversprechenden Leitlinie für präparatives Arbeiten geworden.

1. Einleitung

Das rasche Anwachsen der Metallorganischen Chemie seit der Entdeckung der Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen ist eine der dominierenden Kräfte in der Entwicklung unserer Wissenschaft. Die präparative Erschließung neuer Verbindungen hat zwar zu einer soliden „Infrastruktur“ des Gebiets geführt, aber dennoch verdanken wir in vielen Fällen die Synthese wirklich neuartiger Verbindungen einem glücklichen Zufall. Dies ist nicht verwunderlich in Anbetracht der sehr variablen elektronischen Eigenschaften von d- und f-Elementen, der außerordentlichen Vielfalt der Bindungsweisen von Liganden sowie der wirk samen kinetischen und thermodynamischen Einflüsse. Das Eingeständnis, daß wir auf diesem Gebiet noch immer keine hinreichend genauen Vorhersagen machen können, ist eher als ein Ansporn unserer Forschungsbemühungen denn als Bedauern aufzufassen.

Der Grad der Zufälligkeit in der Metallorganischen Chemie nimmt allerdings stark ab. Für diesen willkommenen Trend gibt es mehrere Erklärungen. Im folgenden soll gezeigt werden, daß die Berücksichtigung von Ähnlichkeiten zwischen den Grenzorbitalen von Metall-Ligand-Frag-

menten und von organischen Gruppen oftmals die Erstellung eines logischen Synthesekonzepts für neue Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen ermöglicht. Solche Metalcluster-Verbindungen sind ein besonders aktuelles Forschungsgebiet.

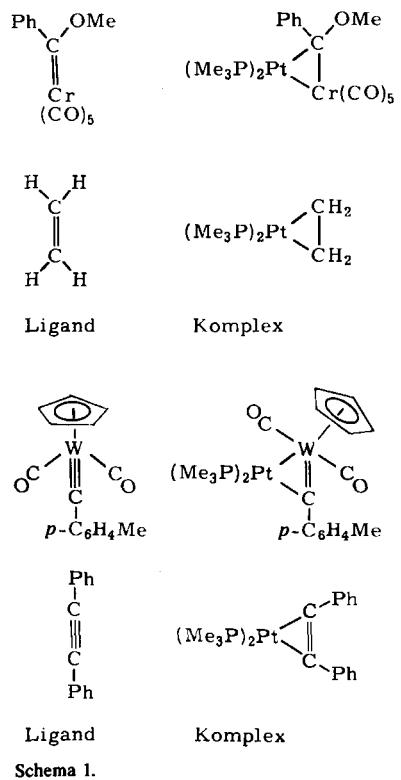
2. Frühere Arbeiten

Im Jahre 1979 machten wir erstmals auf die Fähigkeit der $\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2$ -Gruppe aufmerksam, sich – analog der schon lange bekannten Addition an Alkene und Alkine – an Chrom- und Wolframverbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindungen anzulagern^[1] (Schema 1). Offensichtlich liegen in den $\text{Cr}(\text{CO})_5$ - und $\text{W}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Einheiten ähnliche Bindungsverhältnisse vor wie in den CH_2 - (Carben) bzw. CH-Gruppen (Carbin).

Diese elektronische Äquivalenz bestimmter organischer und anorganischer Gruppen wurde wohl zuerst von Halsperm^[2] erkannt; er wies auf die Ähnlichkeit im Reaktionsverhalten von Alkyl-Radikalen und der pentakoordinierten Cobalt(II)-Spezies $\text{Co}(\text{CN})_5^{2-}$ sowie von Carbenen und tetrakoordinierten d⁸-Metallkomplexen hin.

Auch einige andere grundlegende Arbeiten, in denen eine derartige elektronische Äquivalenz aufgezeigt wurde, verdienen Erwähnung. Anhand der strukturellen Daten

[*] Prof. Dr. F. G. A. Stone
Department of Inorganic Chemistry, The University of Bristol
Cantock's Close, Bristol BS8 1TS (Großbritannien)



Schema 1.

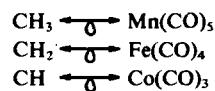
von $[As_3Co(CO)_3]$ und $[As_2Co_2(CO)_6]$ konnten Dahl et al.^[3] an tetraedrischen Clustern ähnliche Bindungseigenschaften von As-Atomen einerseits und $Co(CO)_3$ -Gruppen andererseits nachweisen. Hawthorne et al.^[4] führten das Anion $C_2B_9H_{11}^{\ominus}$ als Ligand in die Übergangsmetallchemie ein, nachdem sie dessen Verwandtschaft mit dem Anion $C_5H_5^{\ominus}$ erkannt hatten. Schon vorher wurde bei der Entdeckung der Carbaborane die Äquivalenz von CH- und BH^{\ominus} -Gruppen festgestellt^[5, 6]. Später entwickelten Wade^[7] und Mingos^[8] eine Theorie der Skelett-Elektronenpaare, die z. B. aufgrund der ähnlichen Bindungseigenschaften von $Ru(CO)_3$ - und BH -Gruppen die Strukturen bestimmter mehrkerniger Carbonylmess-Spezies mit denen polyedrischer Boran-Anionen in Beziehung setzt.

3. Synthesestrategien und das isolobale Modell

In der Organischen Chemie ist man traditionell daran gewöhnt, die Synthese einer Verbindung als eine Aneinanderreihung schrittweiser Umwandlungen geeigneter Vorstufen anzusehen. Die Synthesestrategie richtet sich primär nach der Natur der im gewünschten Produkt anwesenden Baugruppen. Danach wird, gestützt auf Erfahrung, entschieden, wie die Fragmente zusammengesetzt werden könnten. Hierbei hat sich seit mehr als einem Jahrzehnt das Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie^[9] als ein wertvolles Hilfsmittel für die Vorhersage von Reaktionsabläufen bewährt. So laufen konzertierte Reaktionen dann leicht ab, wenn Edukte und Produkte ähnliche Orbitalsymmetrieeigenschaften haben. Grenzorbital-Betrachtungen von Molekülen waren auch der Schlüssel für die Entwicklung der Woodward-Hoffmann-Regeln.

Kürzlich hat nun Hoffmann^[10] auf elegante Weise die Ähnlichkeit von Grenzorbitalen dazu benutzt, um einen Zusammenhang zwischen den Grundbausteinen der Koh-

lenwasserstoffchemie (CH_3 , CH_2 , CH , C) und Metall-Ligand-Kombinationen herzustellen. Für Teilstrukturen, die sich von einem Metall mit oktaedrischer Umgebung ableiten, gelten nach Hoffmann die isolobalen Beziehungen:



Definitionsgemäß sind Molekülfragmente dann isolobal, wenn die Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie und Gestalt ihrer Grenzorbitale sowie die Anzahl der darin befindlichen Elektronen ähnlich sind^[10, 11]. Als Symbol für die isolobale Beziehung wurde ein „zweiköpfiger“ Pfeil mit einem halben Orbital darunter eingeführt. Die von Hoffmann und Mitarbeitern vorgenommene Katalogisierung der Molekülorbitale der Metall-Ligand-Fragmente, die als Bausteine in der Metallorganischen Chemie gebräuchlich sind, bietet eine zuverlässige Basis für die Untersuchung möglicher Wechselwirkungen.

Demnach ist das CH_3 -Radikal isolobal mit dem $Co(CN)_3^{\oplus}$ -Ion (Co^{II} , d^7), die CH_2 -Gruppe mit dem PtL_2 -Fragment (Pt^0 , d^{10} ; $L = PR_3$ oder CO , $L_2 = cod = 1,5$ -Cyclooctadien) und CH mit $W(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)$ (W^I , d^5) (Tabelle 1 und Abbildung 1).

Tabelle 1. Isolobal-Beziehungen [a, b].

CH_3	CH_2	CH
$Mn(CO)_5$	$Fe(CO)_4$	$Co(CO)_3$
$Fe(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)$	$Rh(CO)(\eta^5-C_5H_5)$	$Ni(\eta^5-C_5H_5)$
$Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)$	$Re(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)$	$W(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)$
	$Cr(CO)(NO)(\eta^5-C_5H_5)$	$[Mn(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)]^{\oplus}$
$Co(CO)_4$	$Cr(CO)_3$	$Re(CO)_4$
$PtH(PPh_3)_2$ [c]	$Pt(PMe_3)_2$ [d]	
$Zn(\eta^5-C_5H_5)$	$Cu(\eta^5-C_5H_5)$	$Rh(\eta^6-C_6H_6)$
$Au(PPh_3)$	$IrCl(CO)_2$	$Re(CO)_3Br_2$
$Rh(PPh_3)_2(\eta^5-C_2B_9H_{11})$	$Fe(CO)_2(\eta^5-C_2B_9H_{11})$	$Mn(CO)_2(\eta^5-C_2B_9H_{11})$
	$TaMe(\eta^5-C_5H_5)_2$	$TaCl(PMe_3)_2(\eta^5-C_5H_5)$

CH_3^{\oplus}	CH_2^{\oplus}	CH^{\oplus}
$Cr(CO)_5$	$Mn(CO)_4$	$Fe(CO)_3$
$Mn(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)$	$Fe(CO)(\eta^5-C_5H_5)$	$Rh(\eta^5-C_5H_5)$
BH_3	BH_2	BH

[a] Die Liste wurde zusammengestellt, um die im Text beschriebene Chemie zu erläutern, und ist daher keinesfalls vollständig. Man beachte, daß die isolobale Korrelation keine paarweise Zuordnung ist. So ist $Cr(CO)_5$ isolobal mit CH_2 oder CH_3^{\oplus} (vgl. [10]). Die Grenzorbitale der aufgeführten Fragmente leiten sich meist von dem jeweiligen Metall in oktaedrischer Umgebung ab. Das Modell kann jedoch auch auf Strukturen mit sieben-, acht- oder neunfacher Koordination erweitert werden (Tabelle 2). So ist beispielsweise $Re(CO)_4$ isolobal mit CH , $Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)$ isolobal mit CH_3 . [b] Aus Tabelle 2 wird ersichtlich, daß sich die isolobale Eigenschaft von der Oxidationszahl des Metalls und der Anzahl der Liganden ableitet. Es macht daher keinen Unterschied, ob die Gruppe L in PtL_2 ein einzähniger Ligand wie PMe_3 , PPh_3 , CO oder in L_2 ein zweizähniger Ligand wie $1,5$ -Cyclooctadien ist. Ähnliche Überlegungen gelten auch für anionische Elektronenpaaroden: Cl^{\ominus} und Br^{\ominus} oder $\eta^5-C_5H_5^{\ominus}$ und $\eta^5-C_5Me_5^{\ominus}$ sind Paare äquivalenter Liganden im Sinne des isolobalen Modells. [c] Es handelt sich hier um ein Fragment ML_3 (Pt^0 , d^9) mit C_{2v} -Symmetrie (T-Form) und mit einem energetisch hochliegenden Orbital; es ist damit dem von einem Oktaeder abgeleiteten Fragment (ML_5) (Mn^0 , d^7) ähnlich (vgl. [10]). [d] Die $Pt(PR_3)_3$ -Gruppe ist ebenfalls isolobal mit CH_2 (siehe Tabelle 2), sie kommt jedoch im Gegensatz zu der $Pt(PR_3)_2$ -Gruppe in Komplexen nur selten vor. $Pt(PR_3)_2$ hat zwei energetisch hochliegende Orbitale mit zwei Elektronen; die restlichen acht Elektronen von Pt^0 (d^{10}) befinden sich im nichtbindenden d_{z^2} -Orbital und in der t_{2g} -Schale (vgl. [10]). Aus diesem Grunde spielen Gruppen $Pt(PR_3)_2$ eine wichtige Rolle in der umfangreichen Chemie von Platin, in der das Metall als 16-Elektronen-Spezies auftritt.

Mit der Isolobal-Analogie lassen sich auch die Strukturen von Metallkomplexen und einfachen organischen Molekülen miteinander in Beziehung setzen. So kann für die

zufällig synthetisierte Verbindung **1**^[12] hinterher eine strukturelle Verwandtschaft mit Spiro[2.2]pentan konstatiert werden, denn $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ist isolobal mit CH_2 und Sn mit C. Ein weiterer interessanter Vergleich betrifft die Ver-

NMR-Studien ausreichend bestätigt^[13]. Die Verwandtschaft zwischen **2** und **3** besteht in der Anwesenheit der isolobalen Fragmente CH_3 und $\text{PtH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ (ML_3 , d⁹, C_{2v} -Symmetrie oder T-Form).

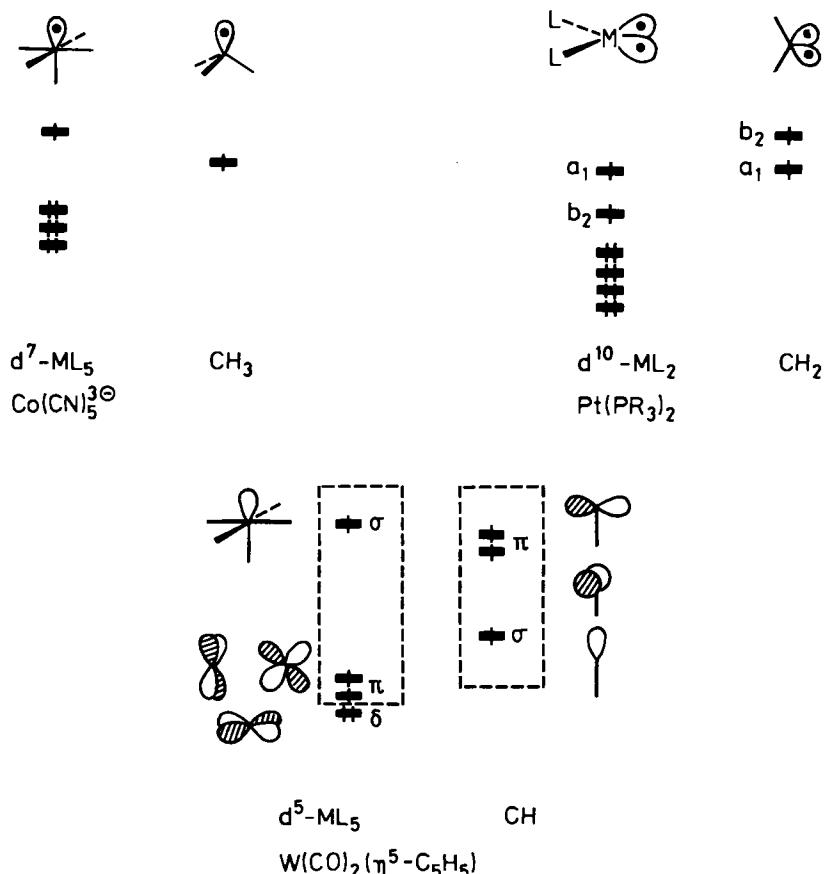
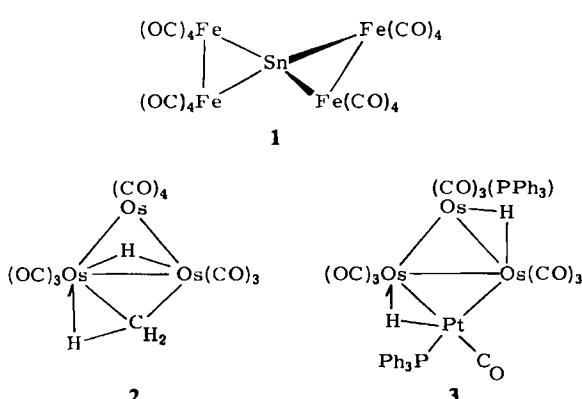


Abb. 1. Isolobal-Analogie zwischen Fragmenten von Metallkomplexen und Kohlenwasserstoffen.

bindungen **2** und **3**, die durch Umsetzung des ungesättigten Moleküls $[\text{Os}_3(\mu-\text{H})_2(\text{CO})_{10}]$ mit $\text{CH}_2\text{N}_2^{13}$ bzw. mit $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ ^[14] erhalten wurden. In Lösung befindet sich Verbindung **2** im Gleichgewicht mit dem Tautomer $[\text{Os}_3(\mu-\text{H})_2(\mu-\text{CH}_2)(\text{CO})_{10}]$, das im festen Zustand allein vorliegt. Das Auftreten von **2** mit seinem neuerdings als „agostisch“^[15] bezeichneten Wasserstoffatom ist durch

Das isolobale Modell^[10] wurde bisher in erster Linie zur Erkennung struktureller Verwandtschaften zwischen organischen und metallorganischen Verbindungen herangezogen. Nunmehr ist es an der Zeit, seinen Nutzen zur Vorher sage gezielter Synthesen neuer Verbindungen zu prüfen. Wird eine gewünschte Verbindung als ein Ensemble aus einzelnen Fragmenten betrachtet, so entspricht ihre Synthese dem Zusammenfügen passender Gruppen, wobei die Ähnlichkeit der Fragment-Molekülorbitale zu berücksichtigen ist. Die in Tabelle 1 angegebenen Beispiele sind keinesfalls vollständig. Sie wurden aus Zusammenhängen abgeleitet, wie sie schon von Hoffmann in Form der Tabelle 2 aufgestellt worden sind^[10]. Bevor einige geplante Synthesen von Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen beschrieben werden, sei jedoch darauf hingewiesen, daß ein isolobales Erscheinungsbild von Fragmenten nicht unbedingt auch zu analogem chemischem Verhalten führt. Während z. B. CH_2 zu Ethylen dimerisiert (oder polymerisiert), folgt die „anorganische Methylengruppe“ $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ nicht diesem Reaktionsmuster. In der Diplatinverbindung $[\text{Pt}_2(t\text{Bu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PtBu}_2)_2]$ ^[16] liegt zwar formal ein Dimer der $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ -Spezies $\text{Pt}(t\text{Bu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PtBu}_2)$



vor, aber das Pt_2P_4 -Gerüst dieses Komplexes ist im Gegensatz zum C_2H_4 -Gerüst nicht planar. Darüber hinaus sollte eine Pt-Pt-Einheit mit Doppelbindung die Elektronenkonfiguration $(\sigma_d)^2(\sigma_g)^2(\pi_d)^2(\sigma)^2$ haben. In $[\text{Pt}_2\{\text{iBu}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{PtBu}_2\}_2]$ liegt das σ -Niveau jedoch nicht unterhalb von π_d^* , und die tatsächliche Elektronenkonfiguration ist $(\sigma_d)^2(\sigma_g)^2(\pi_d)^2(\pi_d^*)^2$ ^[17]. Formal resultiert daraus eine Pt-Pt-Bindungsordnung von Null, d.h. eine $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ -d¹⁰-Spezies sollte überhaupt nicht dimerisieren^[18, 19]. Tatsächlich gibt es in der genannten Diplatinverbindung bindende Pt-Pt-Wechselwirkungen, die von Einmischungen der s- und p-Orbitale in σ_d und σ_g^* herrühren^[17].

Tabelle 2. Isolobal-Analogien (nach [10]).

Organisches Fragment	Koordinationszahl des Übergangsmetalls, auf die sich die Analogie aufbaut	9	8	7	6	5
CH_3	$\text{d}^1\text{-ML}_8$	$\text{d}^3\text{-ML}_7$	$\text{d}^5\text{-ML}_6$	$\text{d}^7\text{-ML}_5$	$\text{d}^9\text{-ML}_4$	
CH_2	$\text{d}^2\text{-ML}_7$	$\text{d}^4\text{-ML}_6$	$\text{d}^6\text{-ML}_5$	$\text{d}^8\text{-ML}_4$	$\text{d}^{10}\text{-ML}_3$	
CH	$\text{d}^3\text{-ML}_6$	$\text{d}^5\text{-ML}_5$	$\text{d}^7\text{-ML}_4$	$\text{d}^9\text{-ML}_3$		

L = neutraler Zweielektronenligand.

Stabile $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ -Komplexe treten erst mit sperrigen Substituenten R auf. Andernfalls disproportionieren derartige Verbindungen unter Bildung von 16- oder 18-Elektronen-Pt(PR_3)_n-Komplexen (n=3 oder 4) und Clustern mit Pt(PR_3)-Gruppen. Deshalb werden Fragmente wie $\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2$ am besten als Ethylen-Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]$ stabilisiert, aus dem das Olefin mit vielen Reagentien leicht freigesetzt werden kann.

Die meisten der anorganischen Spezies in Tabelle 1 sind unter Normalbedingungen nicht als Dimere stabil. So existiert $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ nur bei tiefen Temperaturen in einer Edelgasmatrix^[20], denn es bildet mit CO leicht das thermodynamisch viel stabilere $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$. Dimere von Co(CO)₃ und Ni($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) mit formaler Metall-Metall-Dreifachbindung sind ebenfalls instabil, treten allerdings als Komponenten in mehrkernigen Verbindungen des Typs $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ ^[21] bzw. $[\text{Ni}_6(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_6]$ ^[22] auf. Im Gegensatz dazu sind die Verbindungen $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ ^[23] und $[\text{W}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ ^[24] als formale Analoga eines Alkens bzw. eines Alkins existenzfähig.

Man kann daraus den Schluß ziehen, daß isolobale Metall-Ligand-Fragmente sich miteinander oder mit organischen Spezies nur unter günstigen kinetischen und thermodynamischen Umständen kombinieren lassen, und daß – wenn sie sich verbinden – eben diese Faktoren die Natur des Endprodukts bestimmen. Die relativen Energieunterschiede zwischen den Grenzorbitalen werden dabei ebenfalls einen wichtigen Einfluß auf das Resultat haben.

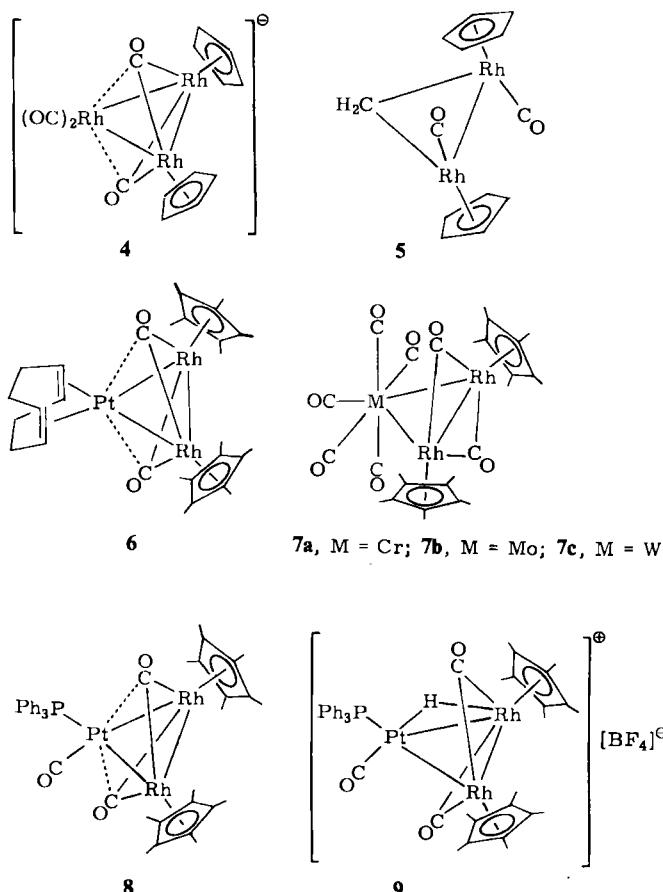
4. Trimettallacyclopropane

Man kennt eine Vielzahl von Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen, an denen häufig Atome verschiedener Elemente beteiligt sind^[25]. Sowohl für homo- als auch für heteropolykuläre Metallokomplexe ist die Dreiecksanordnung von Metallatomen ein allgemeines Strukturmerkmal. Bevor wir uns im folgenden auf heteronukleare Metall-Spezies konzentrieren, sei das homonukleare Trirhodium-

Anion **4**^[26] hervorgehoben, denn gerade seine Existenz erforderte die Entwicklung eines sehr nützlichen Bindungsmodells^[27]. Das $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ -Fragment hat ähnliche Grenzorbitale wie Ethylen. Da darüber hinaus $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$ isolobal ist mit CH_2 , läßt sich das Anion **4** zutreffend als Trimettallacyclopropan beschreiben. Diese Analogie wird durch die Synthese des Dimettallacyclopropan **5** gestützt^[28, 29].

Aus der Verwandtschaft von $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (mit seiner formalen Metall-Metall-Doppelbindung) und Ethylen folgt weiter, daß diese Spezies eine Reihe von Metall-Ligand-Fragmenten addieren sollte, die mit Methylen isolobal sind. Dabei würden Analoga zu den bekannten Olefin-Metall-Komplexen gebildet. Da $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ bisher nicht verfügbar ist, kann diese Hypothese noch nicht überprüft werden. Glücklicherweise konnte aber der verwandte Komplex $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ hergestellt werden^[23] und bietet sich für entsprechende Synthesen an. Wir beschränken uns auf die Reaktion dieser Verbindung mit den Fragmenten PtL_2 ($\text{L} = \text{PR}_3$, $\text{L}_2 = \text{cod}$) und $\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), die aus labilen Komplexen mit einem schwach gebundenen Liganden leicht erhältlich sind. Als Quellen für $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ und $\text{Pt}(\text{cod})$ dienen die Verbindungen $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2]$ bzw. $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ ^[30]. Die Fragmente $\text{M}(\text{CO})_5$ können durch UV-Bestrahlung der Hexacarbonylderivate in Tetrahydrofuran (THF) oder Acetonitril erzeugt werden, wobei die reaktiven Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) und $[\text{Mo}(\text{CO})_5 \cdot \text{NCMe}]$ entstehen^[31].

Erwartungsgemäß reagiert $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ mit $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ unter Bildung von **6**^[32], und die Umsetzung der Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{Ligand})]$ liefert die Verbin-



dungen 7^[33]. Dagegen führt die Reaktion von $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ mit $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ zu einem Produktgemisch. Der Hauptbestandteil 8 enthält das Fragment $\text{Pt}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$, das auch mit CH_2 isolobal ist. Seine Anwesenheit zeigt, daß die Umsetzung mechanistisch nicht einfach ist – ein nicht gerade seltener Befund in der Metallorganischen Chemie.

Die Protonierung von 8 mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ergibt das Salz 9^[32]. Die Struktur des Kations ist hinsichtlich der Isolobal-Analogie von besonderem Interesse, da es als Modell für das protonierte Cyclopropan angesehen werden kann^[34]. Außerdem enthält das Kation die mit CH_3^+ isolobale $\text{PtH}(\text{CO})(\text{PR}_3)^+$ -Gruppe.

Das Synthesekonzept für die Verbindungen 6 bis 8 ist auch auf andere Systeme übertragbar. So haben Dahl et al. gezeigt^[35], daß photochemisch erzeugte, mit Methylen isolobale Metall-Ligand-Fragmente sich an die ungesättigte Dicobaltverbindung $[\text{Co}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ addieren, wobei Komplexe wie $[\text{Co}_2\text{Mn}(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ gebildet werden. Die Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ mit $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ führte kürzlich zur Verbindung $[\text{CoRh}(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ ^[36]. Dieser heteronukleare Dimetallkomplex reagiert mit carben-ähnlichen anorganischen Fragmenten zu Trimettallacyclopropanen mit drei unterschiedlichen Metallen (z. B. 10, 11 und 12). Leider ist eine Röntgen-Strukturanalyse der Verbindung 12 bisher nicht gelungen. In Abbildung 2 ist jedoch die Struktur der eng verwandten

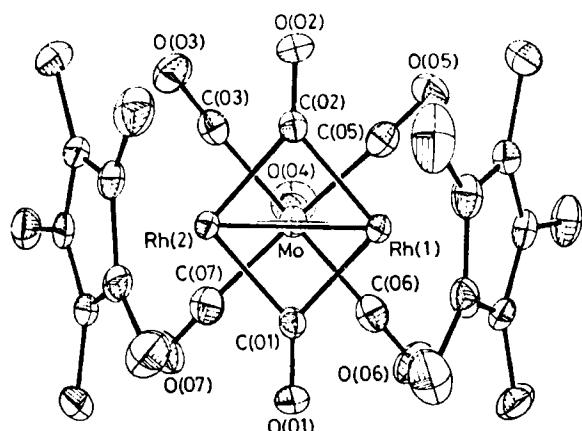
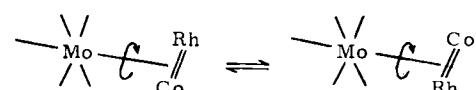


Abb. 2. Molekülstruktur von $[\text{MoRh}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_5(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ 7b im Kristall [37].

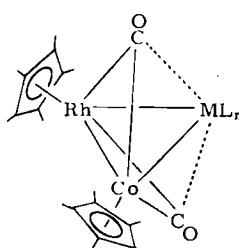
Verbindung 7b wiedergegeben^[37]. Bei Raumtemperatur zeigen die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 7b und 12 jeweils zwei Signale (relative Intensität 4:1) für die $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Gruppe. Dies bedeutet für 12 ein dynamisches Verhalten im Sinne einer auf der NMR-Zeitskala schnellen Rotation des $\text{Rh}=\text{Co}$ -Fragments um eine Achse durch das Mo-Atom und den Mittelpunkt des Rh-Co-Vektors, so daß die CO-Plätze der cis-Mo(CO)₄-Gruppe zeitlich gemittelt werden.

Bei -60°C wird das Grenzspektrum von 12 beobachtet, in dem für die $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Gruppe drei Signale mit relativen



Intensitäten von 2:2:1 auftreten. Aus der Koaleszenztemperatur von ca. -15°C läßt sich eine Rotationsbarriere von etwa 52.3 ± 1.3 kJ/mol abschätzen^[37]. Dieser ΔG^\ddagger -Wert liegt in einem Bereich, der für rotationsbehinderte Alkene in ihren d⁶-ML₅-Komplexen typisch ist, und bestätigt somit die Analogie zwischen den Trimettallacyclopropanen 6 bis 8 oder 10 bis 12 und Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}_n]$.

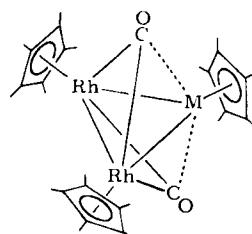
Hydridabspaltung aus 5 würde formal den kationischen Methyldin-Komplex $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CH})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ ergeben. Diese Spezies ist zwar nicht bekannt, es existieren jedoch die analogen Verbindungen 13, die aus $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ und $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ ($\text{M} = \text{Co}$ oder Rh) entstehen^[36]. Die letztgenannten Komplexe sind Quellen für die mit CH^+ isolobalen Metall-Ligand-Fragmente $\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$. Die röntgenographisch^[38] gesicherte Molekülstruktur der Verbindung 13b weist, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen theoretischer Studien^[27], CO-Liganden auf, die ungleich mit allen drei Rhodiumatomen wechselwirken.



10, $\text{ML}_n = \text{Pt}(\text{cod})$

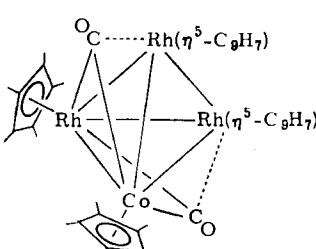
11, $\text{ML}_n = \text{Fe}(\text{CO})_4$

12, $\text{ML}_n = \text{Mo}(\text{CO})_5$

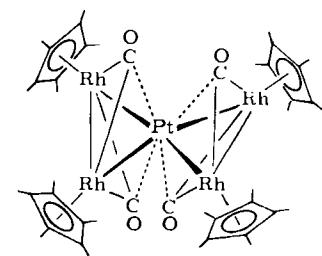


13a, $\text{M} = \text{Co}$

13b, $\text{M} = \text{Rh}$



14



15

Obwohl das Fragment $\text{Rh}(\eta^5\text{-indenyl})$ isolobal ist mit $\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$, führt die Reaktion von $[\text{CoRh}(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ mit $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)_2]$ zum vierkernigen Komplex 14 und nicht (wie in Analogie zur Bildung von 13) zum ungesättigten Trimettall-Cluster $[\text{CoRh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$. Dieses Beispiel sollte erneut als eine Warnung beachtet werden, daß das isolobale Modell auch seine Grenzen hat, wenn es darum geht, die Endprodukte chemischer Reaktionen vorherzusagen.

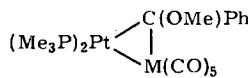
Synthesestrategien, die auf dem isolobalen Konzept aufbauen, können nichtsdestoweniger wertvoll sein, wenn man berücksichtigt, daß auch sterische Effekte der Liganden oder andere Faktoren den Reaktionsverlauf bestimmen, indem sie einen Reaktionsweg ganz inhibieren oder die Bildung eines thermodynamisch stabileren Endprodukts begünstigen. Ein weiteres Beispiel soll diese Aspekte illustrieren: Die $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]/\text{Ethylene-Analo-$

gie legt angesichts der Existenz der Verbindung $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ mit ihren schwach gebundenen Ethylenliganden eine direkte Umsetzung beider Komplexe nahe. Unter teilweiser oder vollständiger Abspaltung der C_2H_4 -Gruppen sollte sich ein Rhodium-Platin-Cluster bilden. Die Entstehung eines PtRh_6 -Gerüsts ist jedoch aufgrund der sperrigen $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Liganden sehr unwahrscheinlich. In der Tat ergibt die Reaktion mit nahezu quantitativer Ausbeute die Verbindung **15**, in der alle C_2H_4 -Gruppen ersetzt sind^[39]. Formal ähnelt diese Verbindung den früher erwähnten sperrigen $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ -Komplexen. Wäre das Produkt aber das $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2]$ -analoge $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\{\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\}_2]$ gewesen, so ließe sich genausogut eine isolobale Korrelation feststellen.

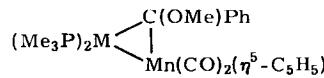
Mit der Aufklärung der Struktur des Pentametallaspiro[2.2]pentans **15** wurden Synthesemöglichkeiten für verwandte Spezies erkennbar. Da beispielsweise Pt^0 mit Au^1 isoelektronisch ist, kann die Verbindung $[\text{AuRh}_4(\mu\text{-CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]\text{[PF}_6]$ durch Reaktion einer Mischung von $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ und TlPF_6 mit $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ hergestellt werden ($\text{tht} = \text{Tetrahydrothiophen}$)^[40].

5. Dimetallacyclopropane

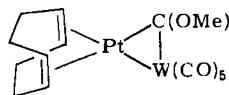
Verbindungen des Typs **16** sind Dimetallacyclopropane, ihre Synthese^[41] gelingt durch Umsetzung der Fischer-schen Carben-Komplexe^[42] $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]$, wobei Ethylen freigesetzt wird. Die Synthese von **17** kann nach dem gleichen Muster erfolgen^[43], da $\text{Cr}(\text{CO})_5$ isolobal ist mit CH_2 , und $\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ebenfalls eine $d^6\text{-ML}_5$ -Spezies repräsentiert (Tabelle 2).



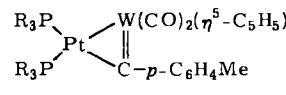
16a, $\text{M} = \text{Cr}$
16b, $\text{M} = \text{Mo}$
16c, $\text{M} = \text{W}$



17a, $\text{M} = \text{Pt}$
17b, $\text{M} = \text{Pd}$
17c, $\text{M} = \text{Ni}$

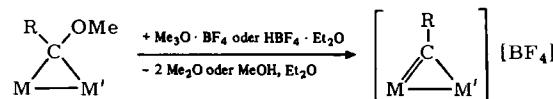


18

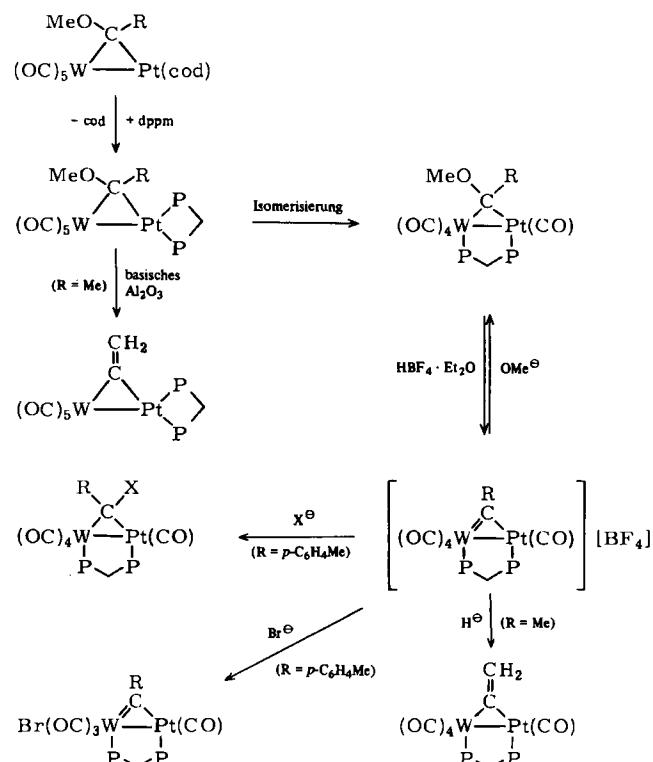


19a, $\text{PR}_3 = \text{PMo}_2\text{Ph}$
19b, $\text{PR}_3 = \text{PMo}_3$

Bei Verbindungen mit $\mu\text{-C}(\text{OMe})\text{R}$ -Liganden führt eine Methylierung oder Protonierung zur Abspaltung der OMe -Gruppe:



Diese Reaktion ist wichtig, weil die so entstehenden kationischen alkylidin-überbrückten Komplexe sich in manigfältiger Weise weiter umsetzen lassen. Zur Vermeidung von unerwünschten Nebenreaktionen wie Spaltung der Metall-Metall-Bindung oder Carbenwanderungen hat sich die Einführung von zweizähnigen Liganden bewährt (vgl. Schema 2)^[45].

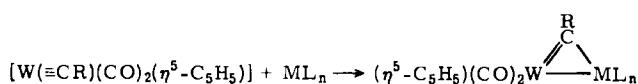


Schema 2. $\text{R} = \text{Me}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$; $\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$; $\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{S}\text{-p-C}_6\text{H}_4\text{Me}$.

6. Dimetallacycloprenene

Schon früher wurde auf die Analogie zwischen den Grenzorbitalen der CR-Gruppe und des $\text{W}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Fragments hingewiesen (Schema 1), die erstmals bei der Bildung der Verbindung **19a**^[1,46] aus $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ und $[\text{W}(\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (unter Ethylenabspaltung) erkannt wurde. Die kristallographischen Daten von **19a** beweisen den Doppelbindungscharakter der $\mu\text{-C-W}$ -Bindung (1.967(6) Å) und rechtfertigen damit die Beschreibung dieses dreigliedrigen Ringsystems als ein Dimetallacycloprenen.

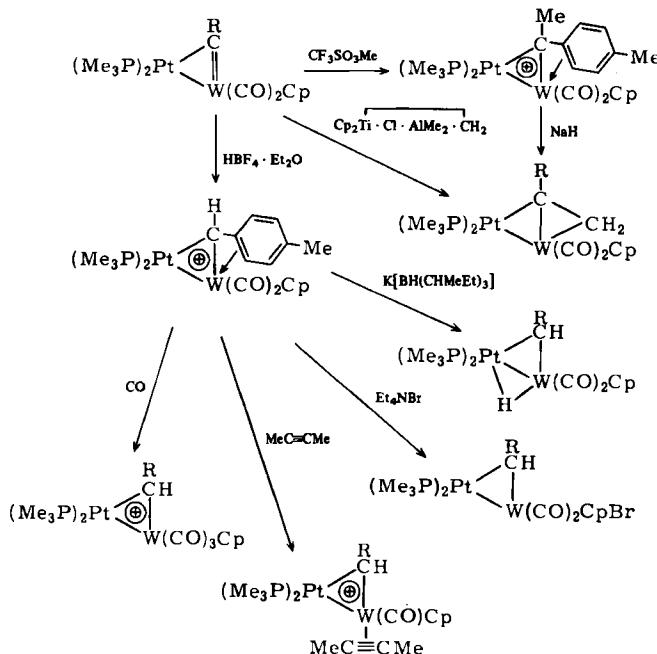
Die Reaktion, die zur Bildung von **19a** führte, ist in erstaunlichem Maße verallgemeinerungsfähig. Viele CH_2 -analoge Metall-Ligand-Fragmente bilden leicht 1:1-Addukte mit $[\text{W}(\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ ^[47].



$\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$; $\text{ML}_n = \text{Pt}(\text{PR}_3)_2$, $\text{M}(\text{CO})(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$), $\text{M}(\text{CO})(\eta^5-\text{C}_9\text{H}_7)$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$), $\text{M}(\text{CO})(\text{acac})$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$), $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})$, $\text{Re}(\text{CO})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^6-\text{C}_6\text{Me}_6)$, $\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{M}(\eta^2-\text{CO})(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$)

Die Struktur der Bimetallverbindungen wurde an mehreren Beispielen röntgenographisch bestimmt; in allen Fällen bestätigen die μ -C-W-Bindungslängen eine Dimetallacyclopene-Formulierung.

Das Syntheseverfahren ist heute die beste Methode zur systematischen Herstellung von Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen zwischen Wolfram und einem zweiten Übergangsmetall. Die Grenzen der gesamten Anwendungsbreite sind noch ungeklärt. Bisher zeigt sich einerseits, daß Alkylsubstituenten R die Arylgruppe ersetzen können, und daß andererseits die analogen Reaktionen auch mit den Chrom- und Molybdänderivaten $[\text{M}(\equiv \text{CR})(\text{CO})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) ablaufen werden.



Schema 3. $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$.

Ob Carbin-Komplexe der elektronenärmeren Übergangsmetalle wie Tantal in ähnlicher Weise wie $[\text{W}(\equiv \text{CR})(\text{CO})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)]$ als Liganden fungieren können, steht noch nicht fest. Es ist jedoch bekannt, daß die $\text{C}\equiv\text{Os}$ -Gruppe der Verbindung $[\text{OsCl}(\equiv \text{C}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ an Kupfer-, Silber- und Gold-Zentren addiert wird^[48].

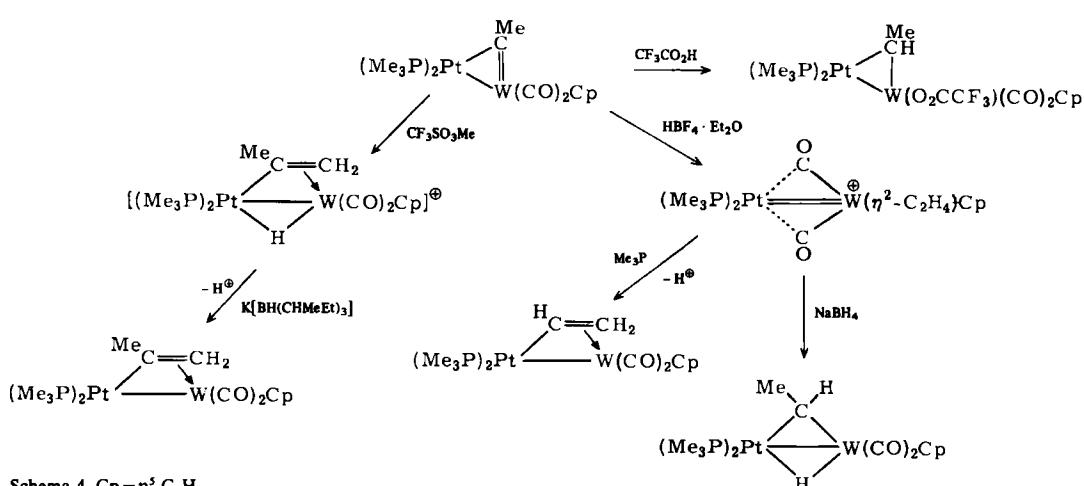
Die Dimetallacyclopene mit Wolfram eignen sich als Vorstufen für die Synthese von Metalclustern (vgl. Abschnitt 8). Ein besonderes Interesse kommt auch der Reaktivität der verbrückenden μ -CR-Gruppen zu. Bisher wurden hauptsächlich die Wolfram-Platin-Spezies untersucht. Einige ihrer Reaktionen sind in den Schemata 3 und 4 skizziert^[49-51]. Bemerkenswert ist die Umsetzung mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, die in Abhängigkeit von der Natur der μ -CR-Gruppe ($\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$ oder Me) zu völlig unterschiedlichen Produkten führt.

7. Metallkomplexe mit Kupfer, Silber und Gold

Viele Cluster-Verbindungen enthalten $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ -Gruppen, und aufgrund von Strukturuntersuchungen wurde bald erkannt, daß diese Gruppe isolobal mit H sowie CH_3 ist. Alle drei Spezies haben ein Grenzorbital mit einem einzelnen Elektron^[52-54]. Obwohl diese Analogie für Verbindungen mit zwei oder mehr $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ -Gruppen nicht mehr streng gilt^[55], bleibt sie äußerst nützlich bei der Syntheseplanung für Verbindungen mit einem einzigen Goldatom.

Hydrid-überbrückte Anionen wie $[\text{M}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]^\ominus$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) sind für die Entwicklung der modernen Anorganischen Chemie von großer Bedeutung^[56-59]. Mit ihren Elektronenmangel-Dreizentren-Brückensystemen sind sie ein wichtiges Bindeglied zwischen der Übergangsmetallchemie und der Chemie der Borane, wo derartige Hydridbrücken schon lange bekannt sind.

Das Dichrom-Anion $[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]^\ominus$ kann als Kombination der Fragmente $\text{CrH}(\text{CO})_5^\ominus$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5$ betrachtet werden, bei der erstere als Elektronenpaardonator und letzteres als -acceptor fungiert. Da $\text{Cr}(\text{CO})_5$ isolobal ist mit CH_3^\ominus (Tabelle 1) und CH_3^\ominus wiederum mit $\text{Au}(\text{PPh}_3)^\ominus$, sollte – unter günstigen thermodynamischen Voraussetzungen – ein neutraler Komplex der Zusammensetzung $[\text{AuCr}(\mu\text{-H})(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]$ existenzfähig sein. Diese Verbindung (vgl. Abbildung 3) entsteht tatsächlich bei der Umsetzung von



Schema 4. $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$.

$[\text{N}(\text{PPh}_3)_2\text{CrH}(\text{CO})_5]$ mit $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ in Tetrahydrofuran^[60].

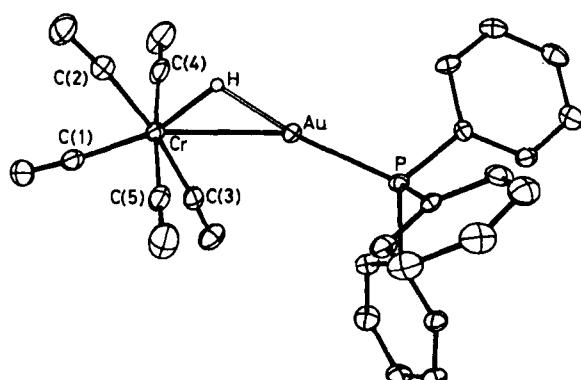
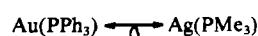
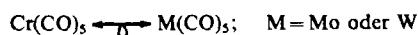


Abb. 3. Molekülstruktur von $[\text{AuCr}(\mu\text{-H})(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]$ im Kristall [60].

Unter Berücksichtigung der isolobalen Beziehungen



konnten auf ähnlichem Wege die Verbindungen



M	M'	R
Mo	Au	Ph
W	Au	Ph
Cr	Ag	Me
W	Ag	Me

synthetisiert werden.

Obwohl Cluster-Verbindungen mit Kupferatomen bereits beschrieben wurden^[25], wäre es für die Syntheseplanung besonders interessant, einen Kupfer-Baustein, der einem mit CH_2 oder CH isolobalen Fragment entspricht, zur Verfügung zu haben.

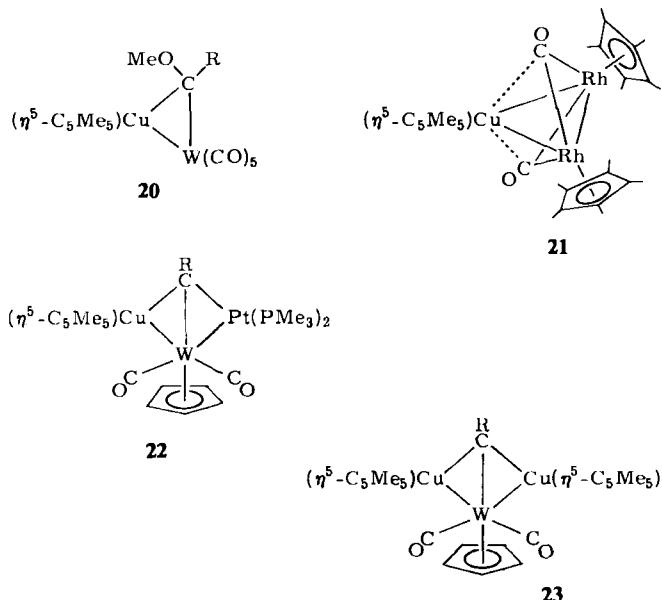
Da $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (ML_3 , d^9) mit CH isolobal ist, gelten folgende Beziehungen:



Berücksichtigt man weiter, daß Metallkomplexe mit $\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Gruppen oft sehr viel stabiler sind als die entsprechenden nicht methylierten Stammverbindungen, so ist zu erwarten, daß aus CuCl und LiC_5Me_5 in Tetrahydrofuran ein Komplex entstehen kann, der als Quelle für das Fragment $\text{Cu}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ geeignet ist^[61]. Letzteres addiert sich an die ungesättigten Komplexe $[\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{R}](\text{CO})_5$, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ und $[\text{PtW}(\mu\text{-CR})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ unter Bildung der Verbindungen 20 bis 22 ($\text{R}=p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$).

Man beachte die Analogie zwischen den Strukturen der Verbindung 22 und des CH_2 -Addukts von $[\text{PtW}(\mu\text{-CR})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (siehe Schema 3).

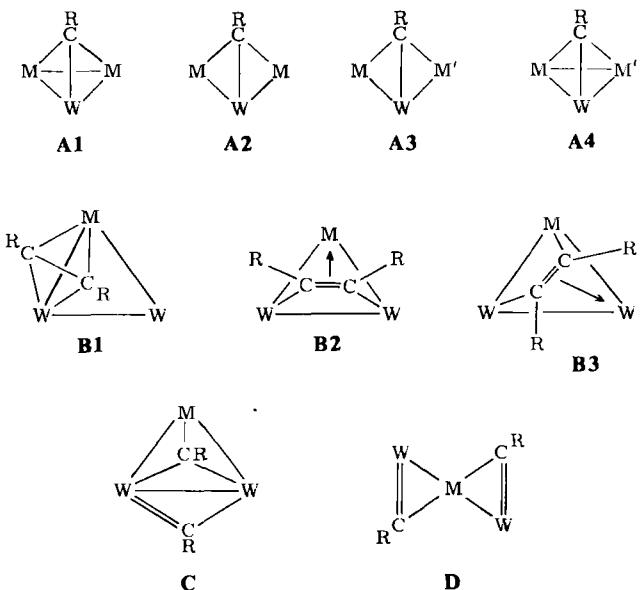
Interessanterweise liefert die Reaktion von $[\text{Cu}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\cdot\text{THF}]$ mit $[\text{W}(\equiv\text{CR})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ die Dikupfer-



verbundung 23 ($\text{R}=p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$), während die Addition von $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ an diesen Wolframkomplex zur Monoplatinverbindung $[\text{PtW}(\mu\text{-CR})(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ führt^[62]. Obwohl also die Fragmente $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ und $\text{Cu}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ isolobal sind, unterscheiden sie sich in ihrem Verhalten gegenüber $[\text{W}(\equiv\text{CR})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$. Die isolobale Beziehung zwischen Metall-Ligand-Fragmenten bietet also keine Gewähr für übereinstimmendes Reaktionsverhalten, wenn gleich ihr Wert als Orientierungshilfe bei der Syntheseplanung erwiesen ist.

8. Metall-Cluster und -Ketten

Die in Abschnitt 6 vorgestellten Dimetallacyclopropene des Typs $[\text{MW}(\mu\text{-CR})(\text{CO})_2(\text{L}_n)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ ($\text{R}=p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$)

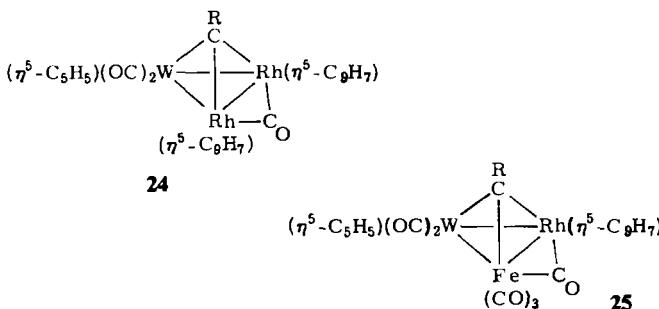


Schema 5. Gerüststrukturen von Trimetalverbindungen, die aus $[\text{W}(\equiv\text{CR})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ erhalten werden können. $\text{W} \triangleq \text{W}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$, die Liganden an M und M' sind zur besseren Übersicht weggelassen. A1: $\text{M}=\text{Mo}$, W , Fe , Co , Rh , Ni ; A2: $\text{M}=\text{Cu}$, Pt ; A3: $\text{M}=\text{Cu}$, $\text{M}'=\text{Pt}$; A4: $\text{M}=\text{Fe}$, $\text{M}'=\text{Co}$, Rh , Pt ; B1: $\text{M}=\text{Fe}$; B2 und B3: $\text{M}=\text{Ru}$, Os ; C: $\text{M}=\text{Re}$; D: $\text{M}=\text{Ni}$, Pd , Pt .

können als Ausgangsverbindungen zur Synthese von Komplexen mit drei oder mehr Metallatomen verwendet werden^[63]. Sie reagieren mit CH₂--, CH- oder CH⁺-ähnlichen Metall-Ligand-Fragmenten unter Bildung von Cluster-Verbindungen des Typs A1-A4 (Schema 5). In diesen Verbindungen sind die Metallatome in Form eines Dreiecks angeordnet, das von der CR-Gruppe überdacht wird. Neben dem Wolframatom können sowohl zwei gleichartige als auch zwei verschiedenartige Metallatome das Grundgerüst bilden, und dieses kann entweder „geschlossen“ (Tetrahedran) oder „offen“ (Bicyclobutan, „Butterfly“) sein.

Eine große Vielfalt von Trimetalverbindungen vom Typ A ist inzwischen durch gezielte Synthese zugänglich geworden. Das Syntheseprinzip soll anhand einiger Beispiele erläutert werden, wovon die Herstellung der Verbindungen 22 und 23 als Vertreter der Varianten A3 bzw. A2 bereits in Abschnitt 7 erörtert wurde.

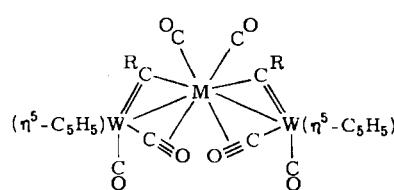
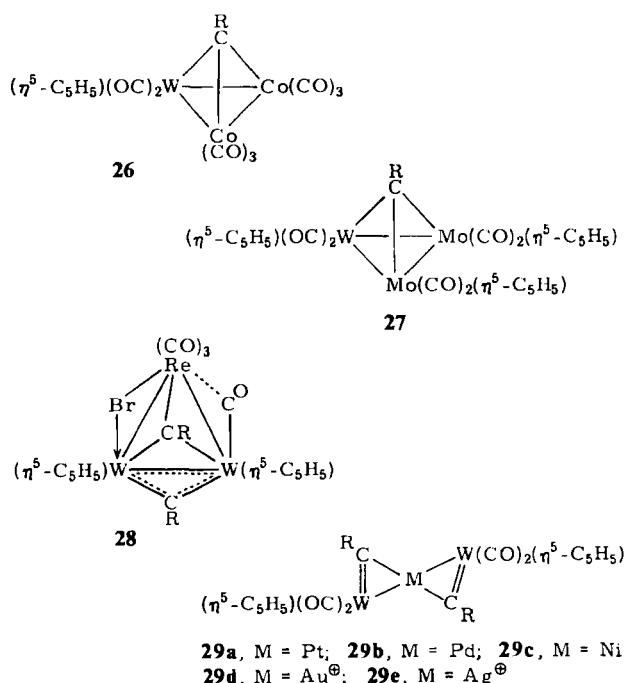
Der Zweikernkomplex $[\text{RhW}(\mu\text{-CR})(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)]$ reagiert mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)]$ unter CO-Abspaltung zu 24. Formal wird hier das $\text{Rh}(\eta^5\text{-indenyl})$ -Fragment ($\longleftrightarrow \text{CH}^\oplus$) an den Bimetallkomplex addiert. Das Produkt hat die Gerüststruktur A1 (Schema 5). Die Addition des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragments ($\longleftrightarrow \text{CH}^\oplus$) an $[\text{RhW}(\mu\text{-CR})(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)]$ führt zu 25^[64], einem Beispiel für die Variante A4. Das Grundgerüst dieser Cluster-Verbindung ist aus je einem Metallatom der 3d-, 4d- und 5d-Übergangsreihe des Periodensystems zusammengesetzt.



Trimetallcluster des Typs A1 sind direkt zugänglich durch Reaktion von $[W(\equiv CR)(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)]$ ($R = p-C_6H_4Me$) mit homonuklearen Dimetallverbindungen. So bildet der Tolylcarbin-Wolframkomplex mit $[Co_2(CO)_8]$ in praktisch quantitativer Ausbeute die Verbindung 26^[65]. Die analoge Reaktion mit $[Mo_2(CO)_4(\eta^5-C_5H_5)_2]$ ergibt den Komplex 27.

Die Synthese von **26** und **27** ist mit dem isolobalen Modell in Einklang. Beide Dimetallverbindungen, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und $[\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, addieren bekanntlich Alkine unter Bildung der zu **26** bzw. **27** strukturell analogen Komplexe $[\text{Co}_2(\mu\text{-alkin})(\text{CO})_6]$ bzw. $[\text{Mo}_2(\mu\text{-alkin})(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$. Bei der Bildung von **26** und **27** werden aber, wie auch bei der der alkin-überbrückten Komplexe, vermutlich Bimetall-Zwischenstufen durchlaufen, die ihrerseits die Fragmente $\text{Co}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ addieren^[65].

Dimettallacyclopren des Typs $[M(W(\mu-CR)(CO)_2-L_n)(\eta^5-C_5H_5)]$ reagieren ebenfalls mit $[W(=CR)(CO)_2-(\eta^5-C_5H_5)]$, wobei durch Carbin-Kupplung Verbindungen des Gerüsttyps B (Schema 5) entstehen. Das somit gebil-



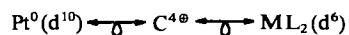
dete Alkin kann, wie in Verbindungen mit Eisen-, Ruthenium- oder Osmiumatomen gefunden, als flächen- oder kanten-überbrückender Ligand fungieren^[66].

Für den Strukturtyp C gibt es bisher nur ein einziges Beispiel: Beim Erhitzen von $[W(\equiv CR)(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)]$ und $[ReBr(CO)_3(NCMe)_2]$ in Hexan bildet sich die Verbindung **28**^[67]. Der Acetonitril-Komplex dient dabei als Quelle für das mit CH_2^{+} sowie CH^{+} isolobale d^6-ML_4 -Fragment $ReBr(CO)_3$. Verbindung **28** hat daher nur 46 Cluster-Valeenzelektronen und nicht die für Trimetalcluster normalen 48 (wenn jedes Metallatom 18 Elektronen aufweist). Der Strukturtyp C ist von besonderem Interesse, weil er vermutlich als Zwischenstufe der Synthese von Verbindungen des Typs B durchlaufen wird.

Cluster des Strukturtyps D wurden erstmals aus Reaktionen von $[W(\equiv CR)(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)]$ ($R=p-C_6H_4Me$) und labilen Olefin-Komplexen von Nickel, Palladium oder Platin erhalten^[68].

So entsteht bei der Umsetzung der Wolframverbindung mit $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ der pseudo-tetraedrische Komplex **29a**. Der Winkel zwischen den beiden Dimetallacyclopren-Ringen beträgt 83° . Die W–Pt–W-Achse ist nicht linear ($\angle \text{W–Pt–W } 165^\circ$). In der homologen Verbindung **29c** beträgt der Winkel W–Ni–W jedoch 175° . Die Synthese von **29a** verläuft analog zu der von $[\text{Pt}(\text{alkin})_2]$ -Komplexen, die durch Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ mit Alkinen entstehen^[69], und ist somit ein weiteres Beispiel für die erfolgreiche Benutzung des isolobalen Modells in der Syntheseplausierung.

Die Identifizierung der Verbindung **29** als Cluster des Gerüsttyps **D** (Schema 5) regte zu der Synthese verwandter Verbindungen an. Ähnlich wie es für Alkin-Liganden in bestimmten Komplexen bekannt ist, könnten möglicherweise auch die Carbin-Wolfram-Liganden in **29a** gegenüber Platin als Vierelektronendonoren fungieren. Ein Hinweis dafür mag sein, daß im Komplex **29** zwei nur halbüberbrückende CO-Liganden vorliegen^[68]. Setzt man in Verbindung **29a** für Platin eine 18-Elektronen-Konfiguration voraus – wofür ein echter Beweis fehlt – so gelten die isolobalen Beziehungen



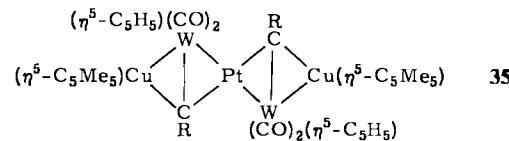
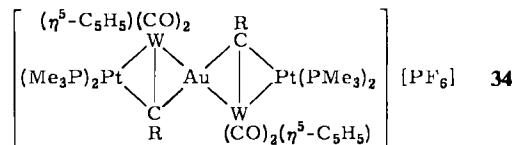
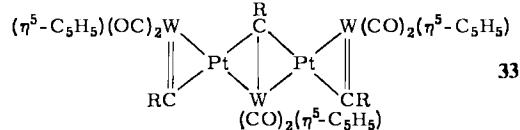
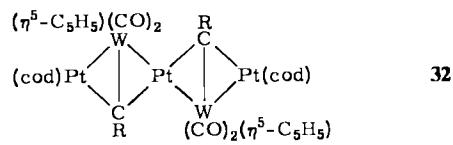
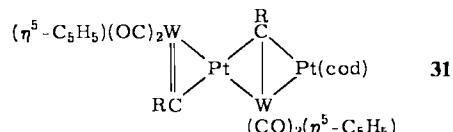
Bei allen drei Spezies fehlen 8 Elektronen zur vollen Schale!

Diese Analogie war ein Anreiz zur Synthese der Verbindungen **30** aus $[\text{W}(\equiv\text{CR})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ und $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W)^[70]. Die Struktur der Produkte ist aus zwei Gründen von Interesse: Zum einen verursacht die Anwesenheit von *cis*- $\text{M}(\text{CO})_2$ -Gruppen zwangsläufig eine starke Verbiegung der $\text{W}-\text{M}-\text{W}$ -Achse ($\varphi_{\text{W-Mo-W}} = 148^\circ$ für **30a**); zum anderen enthalten die Komplexe σ, η^2 -CO-Liganden, wodurch die Zentralatome (Mo oder W) eine geschlossene 18-Elektronen-Schale erhalten, auch ohne daß die $\text{C}\equiv\text{W}$ -Liganden als Vierelektronendonoren wirken.

Da Au^1 isoelektronisch ist mit Pt^0 und Ag^1 mit Pd^0 , sollten auch Kationen der Formeln **29d** und **29e** existieren können. Sie wurden als PF_6^0 - bzw. BF_4^0 -Salze isoliert. **29d** entsteht durch Reaktion von $[\text{W}(\equiv\text{CR})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ mit $[\text{AuCl}(\text{tth})]$ in Anwesenheit von TlPF_6 . Die Umsetzung mit $[\text{Ag}(\text{NCMe})_4]\text{BF}_4$ liefert die Silberverbindung **29e**^[70b, 71], die im Gegensatz zur Goldverbindung **29d** in Lösung sehr leicht $[\text{W}(\equiv\text{CR})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ abspaltet.

Aufgrund seiner vergleichsweise größeren Stabilität wurde der Platinkomplex **29a** mit einem Erfolg als Ausgangsverbindung für die Synthese von Komplexen mit Metall-Ketten verwendet. Die Umsetzung von **29a** mit $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ führt nacheinander zur Bildung von **31** und **32**. Die Reaktion von **31** mit einem Äquivalent $[\text{W}(\equiv\text{CR})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ ergibt die Diplatin-Triwolfram-Verbindung **33**^[71]. Die bisher längste auf diesem Wege hergestellte Kette umfaßt sieben Metallatome mit einem Pt_3W_4 -Gerüst. Sie wurde aus **29a** und $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ synthetisiert. Bei der Herstellung oligomerer oder polymerer Pt–W-Komplexe, die prinzipiell möglich sein sollte, tauchen jedoch experimentelle Schwierigkeiten auf. Dem meist beobachteten Aufbrechen der Ketten zu einem Gemisch kleinerer Bruchstücke könnte eventuell schon durch Variation der Substituenten R begegnet werden. Da die Kettenstrukturen nicht planar sind, existieren die Verbindungen in mehreren Konformationen. Die spektroskopische Charakterisierung der Produkte wird daher mit zunehmender Kettenlänge immer schwieriger. Wann immer Einkristalle gezüchtet werden können, kommt natürlich der Röntgen-Strukturanalyse entscheidende Bedeutung zu.

Trotz dieser offensichtlichen Schwierigkeiten handelt es sich hier nichtsdestoweniger um ein vielversprechendes Forschungsgebiet, bei dessen Erschließung das isolobale Modell wertvolle Hilfe leisten kann. So sollte Pt^0 gegen



Au^1 und $\text{Pt}(\text{cod})$ oder $\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2$ gegen $\text{Cu}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ austauschbar sein. Beispielsweise wurde durch Umsetzung von **19b** mit $[\text{AuCl}(\text{tth})]$ in Anwesenheit von TlPF_6 die Goldverbindung **34** hergestellt, und der Kupferkomplex **35** entsteht durch Addition von $[\text{Cu}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5) \cdot \text{THF}]$ an **29a**.

9. Schlußfolgerung und Ausblick

Wie bereits Hoffmann betont hat^[10], sind Vorhersagen, die auf dem isolobalen Modell basieren, hin und wieder zum Scheitern verurteilt. Auf diese Tatsache wurde in unserem Fortschrittsbericht mehrfach hingewiesen. Dennoch bleibt die Zuversicht, den Leser vom Nutzen dieses Modells für die Syntheseplanung in der Metallorganischen Chemie überzeugen zu können. Da unzählige Metall-Ligand-Fragmente über Vorstufen mit schwach gebundenen Liganden wie C_2H_4 , THF, NCMe, N_2 etc. leicht zugänglich sind, ist es möglich, neue Synthesenziele zu konzipieren und ihre Verwirklichung zu planen. Dann gilt es, dieses Konzept anhand des Experiments zu überprüfen. Der Kreativität sind in der Metallorganischen Chemie kaum Grenzen gesetzt!

Professor Roald Hoffmann danke ich für fruchtbare Diskussionsbeiträge, Dr. Ward Robinson und Gregory Elliott für hilfreiche Kommentare. Die in meinem Aufsatz beschriebenen Arbeiten beruhen in beträchtlichem Maße auf der stimulierenden Mitwirkung von Kristallographen, wofür ich besonders Dr. Judith Howard, Dr. Guy Orpen und Dr. Peter Woodward danke. Den in den Literaturzitaten namentlich

angeführten Mitarbeitern sei für ihre Leistungen gedankt, ohne die unsere Bemühungen erfolglos geblieben wären.

Eingegangen am 31. Oktober 1983 [A 483]
Übersetzt von Dr. Annette Schier, München

- [1] T. V. Ashworth, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 43; T. V. Ashworth, M. Berry, J. A. K. Howard, M. Laguna, F. G. A. Stone, *ibid.* 1979, 44.
- [2] J. Halpern, *Adv. Chem. Ser.* 70 (1968) 1; *Discuss. Faraday Soc.* 46 (1968) 7.
- [3] A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5631, 5633.
- [4] M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1818; M. F. Hawthorne, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 281.
- [5] T. L. Heying, J. W. Ager, S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1089.
- [6] R. E. Williams, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 210; I. Shapiro, B. Keilin, R. E. Williams, C. D. Good, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3167.
- [7] K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 792; M. E. O'Neil, K. Wade in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 1.
- [8] D. M. P. Mingos, *Nature (London)* *Phys. Sci.* 236 (1972) 99; D. M. P. Mingos in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 19.
- [9] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 781.
- [10] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [11] M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1148; D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *Organometallics* 2 (1983) 435; Übersicht über die Anwendung von Fragment-Molekülorbitalen in der Organometalchemie: T. A. Albright, *Tetrahedron* 38 (1982) 1339.
- [12] J. D. Cotton, S. A. R. Knox, I. Paul, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* 1967, 264; P. F. Lindley, P. Woodward, *ibid.* A 1967, 382.
- [13] R. B. Calvert, J. R. Shapley, A. J. Schultz, J. M. Williams, S. L. Suib, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6240; R. B. Calvert, J. R. Shapley, *ibid.* 99 (1977) 5225; 100 (1978) 7726; A. J. Schultz, J. M. Williams, R. B. Calvert, J. R. Shapley, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 319.
- [14] L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitrprachachon, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 162.
- [15] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 395.
- [16] T. Yoshida, T. Yamagata, T. H. Tulip, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2063.
- [17] A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2074.
- [18] Mit der Valence-Bond-Methode lässt sich eine $(R_3P)_2Pt-Pt(PR_3)_2$ -Einfachbindung als ein Resonanzhybrid aus einer nichtbindenden $d^{10}-d^{10}$ - und einer $d^9s^1-d^9s^1$ -Struktur mit Doppelbindung beschreiben. Mischungen dieser kanonischen Formen können zu Bindungsordnungen von 0 bis 2 führen. Vgl. G. Minghetti, A. L. Bandini, G. Banditelli, F. Bonati, R. Szostak, C. E. Strouse, C. B. Knobler, H. D. Kaez, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2332.
- [19] In $[FePt_2(CO)_5(P(OPh)_3)_3]$ wird formal ein koordinativ ungesättigtes Fragment Pt_2L_4 an eine $Fe(CO)_4$ -Gruppe addiert; vgl. V. G. Albano, G. Ciani, M. I. Bruce, G. Shaw, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 42 (1972) C99; V. G. Albano, G. Ciani, *ibid.* 66 (1974) 311.
- [20] M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2403.
- [21] Zur langen Geschichte dieses Moleküls siehe F. H. Carré, F. A. Cotton, B. A. Frenz, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 380.
- [22] M. S. Paquette, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6621.
- [23] A. Nutton, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* 166 (1979) C21.
- [24] M. D. Curtis, N. A. Fotinos, L. Messerle, A. P. Saitelberger, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1559.
- [25] D. A. Roberts, G. L. Geoffroy in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 40.
- [26] W. D. Jones, M. A. White, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6770.
- [27] A. R. Pinhas, T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 1.
- [28] W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard, I. Bernal, *Angew. Chem.* 89 (1977) 342; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 334; *J. Organomet. Chem.* 140 (1977) 73; W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159.
- [29] Ob in einer Struktur brückenbildende oder nicht brückenbildende CO-Gruppen vorhanden sind, führt in erster Näherung nicht zu einer größeren Störung der Grenzorbitale (vgl. dazu [10]). Die Tatsache, daß Verbindung 4 im Grundzustand brückenbildende CO-Liganden aufweist, 5 dagegen nicht, hat daher keinen Einfluß auf die isolobale Beziehung.
- [30] F. G. A. Stone, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 318.
- [31] W. Strohmeier, *Angew. Chem.* 76 (1964) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 730.
- [32] M. Green, R. M. Mills, G. N. Pain, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1309, 1321.
- [33] R. D. Barr, M. Green, K. Marsden, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 507.
- [34] D. M. Brouwer, H. Hoogeveen, *Prog. Phys. Org. Chem.* 9 (1972) 179.
- [35] L. M. Cirjak, J.-S. Huang, Z.-H. Zhu, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6623.
- [36] M. Green, D. R. Hankey, J. A. K. Howard, P. Louca, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 757.
- [37] R. D. Barr, M. Green, J. A. K. Howard, T. B. Marder, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 759.
- [38] J. A. K. Howard, unveröffentlicht.
- [39] M. Green, J. A. K. Howard, G. N. Pain, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1327.
- [40] G. A. Carriero, F. G. A. Stone, unveröffentlicht.
- [41] T. V. Ashworth, J. A. K. Howard, M. Laguna, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1593; J. A. K. Howard, K. A. Mead, J. R. Moss, R. Navarro, F. G. A. Stone, P. Woodward, *ibid.* 1981, 743.
- [42] E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 1; *Pure Appl. Chem.* 24 (1970) 407; 30 (1972) 353.
- [43] M. Berry, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1601.
- [44] J. C. Jeffery, I. Moore, M. Murray, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1741.
- [45] K. A. Mead, I. Moore, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2083; M. R. Awang, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *ibid.* 1983, 2091.
- [46] T. V. Ashworth, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1610.
- [47] J. A. Abad, L. W. Bateman, J. C. Jeffery, K. A. Mead, H. Razay, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2075.
- [48] Neuartige Verbindungen, in denen $MX(CuI, AgCl \text{ oder } AuCl)$ -Gruppen an die $Os=\text{C}$ -Bindung von $[OsCl(\mu-\text{CC}_6\text{H}_4-4\text{-Me})(CO)(PPPh_3)]$ koordiniert sind, wurden von G. R. Clark, C. M. Cochrane, W. R. Roper, L. J. Wright erhalten [*J. Organomet. Chem.* 199 (1980) C35]. Das $OsCl(CO)(PPPh_3)$ -Fragment (ML_4 , d^7) ist isolabil mit CH. Daher können diese Bimetallverbindungen mit Cu^1 , Ag^1 oder Au^1 und Os^3 als Dimetallacyclopropene formuliert werden.
- [49] J. C. Jeffery, I. Moore, H. Razay, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1255; I. Moore, Ph. D. Thesis, Bristol University 1983.
- [50] M. R. Awang, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1426.
- [51] R. D. Barr, M. Green, J. A. K. Howard, T. B. Marder, I. Moore, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 746.
- [52] K. Wade in B. F. G. Johnson: *Transition Metal Clusters*, Wiley, New York 1980, Kap. 3; J. W. Lauher, K. Wald, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7648.
- [53] J. Lewis, B. F. G. Johnson, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 97; B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, J. N. Nicholls, M. D. Vargas, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 255; B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, P. R. Raithby, M. D. Vargas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 608.
- [54] L. W. Bateman, M. Green, J. A. K. Howard, K. A. Mead, R. M. Mills, I. D. Salter, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 773; L. J. Farrugia, M. J. Freeman, M. Green, A. G. Orpen, I. D. Salter, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 273; M. J. Freeman, M. Green, A. G. Orpen, I. D. Salter, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1332.
- [55] D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 171; K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [56] H. Behrens, W. Haag, *Chem. Ber.* 94 (1961) 312; H. Behrens, J. Vogl, *ibid.* 96 (1963) 2220.
- [57] R. G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4376.
- [58] L. B. Handy, J. R. Ruff, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 7312.
- [59] J. L. Petersen, R. K. Brown, J. M. Williams, B. K. McMullan, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3493.
- [60] M. Green, A. G. Orpen, I. D. Salter, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 813.
- [61] G. A. Carriero, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) C28.
- [62] Obwohl Diazomethan und carben-ähnliche Fragmente $Pt(PR_3)_2$ nicht an die C-W-Bindungen der Spezies $[PtW(\mu_2-\text{CR})(CO)_2(PR_3)_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)]$ addiert werden, konnten die Verbindungen $[Pt_2W(\mu_2-\text{CR})(CO)_2(PR_3)_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)]$ mit zwei von $\text{RC}\equiv\text{W}(\text{CO})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$ überbrückten Fragmenten $\text{Pt}(\text{CO})(PR_3)$ zufällig erhalten werden: M. J. Chetcuti, K. Marsden, I. Moore, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1749.
- [63] F. G. A. Stone in M. H. Chisholm: „Inorganic Chemistry: Toward the 21st Century“, *ACS Symp. Ser.* 211 (1983) 383.
- [64] M. Green, J. C. Jeffery, S. J. Porter, H. Razay, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2475.
- [65] M. J. Chetcuti, P. A. M. Chetcuti, J. C. Jeffery, R. M. Mills, P. Mitrprachachon, S. J. Pickering, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 699; M. Green, S. J. Porter, F. G. A. Stone, *ibid.* 1983, 513.

- [66] L. Busetto, J. C. Jeffery, R. M. Mills, F. G. A. Stone, M. J. Went, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 101; L. Busetto, M. Green, B. Hessner, J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *ibid.* 1983, 519.
[67] G. A. Carriero, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
[68] T. V. Ashworth, M. J. Chetcuti, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, S. J. Wisbey, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 763.
[69] N. M. Boag, J. A. K. Howard, M. Green, D. M. Grove, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 2170.
[70] a) G. A. Carriero, D. Hodgson, J. A. K. Howard, K. Marsden, F. G. A. Stone, M. J. Went, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1006; b) G. A. Carriero, J. A. K. Howard, K. Marsden, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
[71] M. R. Awang, G. A. Carriero, J. A. K. Howard, K. A. Mead, I. Moore, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 964.

Photochemisches Lochbrennen und optische Relaxationsspektroskopie in Polymeren und Gläsern

Von Josef Friedrich und Dietrich Haarer*

Photochemisches Lochbrennen ist eine spezielle Art der Sättigungsspektroskopie im optischen Bereich, die viel Ähnlichkeit mit NMR-Methoden zur Bestimmung von Relaxationszeiten hat. Die Löcher – genauer gesagt Einkerbungen – brennt man (mit Laserlicht) in Absorptionsbanden von Farbstoffmolekülen, die in einem Polymer oder Glas in Spuren enthalten sind. Aufgrund ihrer Linienschärfe sind photochemisch erzeugte Löcher hochempfindliche Sensoren. Sie reagieren auf geringfügige Störungen des Systems durch äußere Parameter mit meßbaren Verschiebungen oder Verbreiterungen. Anwendungen des photochemischen Lochbrennens in der Spektroskopie von Biomolekülen und im Bereich der Datenspeicherung zeigen in mögliche Richtungen für zukünftige Entwicklungen.

1. Einleitung

Die optischen Eigenschaften vieler organischer Kristalle und fester Polymere sind sehr häufig durch Fremdmoleküle bestimmt. Bei den Fremd- oder Gastmolekülen kann es sich um Verunreinigungen oder um Dotierungen handeln. Es ist aus der Anfangszeit der Tieftemperaturspektroskopie von kristallinen organischen Materialien bekannt, daß Verunreinigungen bereits in geringen Konzentrationen (10^{-4} mol/mol) das Emissionsspektrum der Matrix, d.h. des Wirts, dominieren können^[1,2].

Der vorliegende Beitrag befaßt sich mit der Lochbrennspektroskopie an organischen Wirt-Gast-Systemen. Diese Art Spektroskopie, die 1974 fast gleichzeitig von zwei russischen Gruppen entdeckt wurde^[3-5], ist eine spezielle Art der Sättigungsspektroskopie: Mit Laserlicht kann man in die Absorptionsbanden von Farbstoffmolekülen schmale, nahezu stabile „Löcher“ brennen, aus deren Konturen man Informationen über das Gast- und das Wirtssystem erhält (Beispiele für solche Löcher: Abb. 14, 19c, 30, 31). Besonders attraktiv ist die hohe optische Auflösung der Lochbrennmethode. Wir werden besonders auf die Spektroskopie von Gläsern und Polymeren eingehen, da hier die hohe Auflösung neue Erkenntnisse über Parameter liefert, die bisher durch Inhomogenitätseffekte verborgen waren.

Auch für Anwendungen organischer Wirt-Gast-Systeme sind detaillierte Kenntnisse ihrer optischen Eigenschaften wichtig. Beispiele sind die in Sonnenkollektoren verwendeten Moleküle, die in Polymer- oder Glasmatrizes eingebaut sind und diffuses Sonnenlicht in einen schmalen

Raumwinkel streuen^[6-8]. Andere, sehr komplexe Wirt-Gast-Systeme wie polymere Photoleiter^[9], photographische Schichten^[10] oder pflanzliche Lichtsammelpigmente^[11] sind noch kaum zu verstehen.

2. Energiebänder, lokalisierte Anregungen, Phononen

Die optischen Eigenschaften von organischen Festkörpern, die mit Farbstoffen dotiert sind, werden durch das Absorptionsspektrum des Gastes und des Wirtes bestimmt. Die angeregten Zustände des Wirtes sind durch Bänder mit einer gewissen Breite charakterisiert (Abb. 1). Dies beruht auf der dichten Packung der Wirtmoleküle und der damit zusammenhängenden starken Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Bandzustände haben dispersiven Charakter. Ist das Wirtssystem z.B. ein Kristall, dann kann die Anregungsenergie über viele Moleküle delokalisiert sein^[12,13] (Excitonzustand). Die angeregten Zustände des Gastes sind hingegen im allgemeinen lokalisiert. Ein Gastmolekül wird als matrixisoliert bezeichnet, wenn seine angeregten Zustände von denen des Wirtes nahezu entkoppelt sind. Dies ist für viele Wirt-Gast-Systeme, die im sichtbaren Bereich absorbieren, der Fall. Der Wirt kann häufig so ausgewählt werden, daß seine Eigenabsorption erst im UV beginnt. Da wir uns im Folgenden auf matrixisierte Systeme beschränken wollen, brauchen die in Abbildung 1 eingezeichneten Bandzustände nicht weiter diskutiert zu werden. Es sollen vielmehr die durch Dotierung entstandenen Störzustände S_1 , S_2 sowie deren vibronische (v) und phononeninduzierte Satelliten untersucht werden. Beispiele für derartige Systeme sind amorphes Polystyrol (Matrix) dotiert mit Phthalocyanin (Gast) oder kristallines Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) (Matrix) dotiert mit

* Prof. Dr. D. Haarer, Prof. Dr. J. Friedrich
Physikalisches Institut der Universität
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth