

Die $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung zwischen Molybdän- und Wolframatomen – eine anorganische funktionelle Gruppe

Von Malcolm H. Chisholm*

In den vergangenen Jahren sind immer mehr Analogien zwischen der Organischen und der Anorganischen Chemie aufgedeckt worden. Als prominentestes Beispiel sei die Isolobal-Beziehung genannt. Viele Reaktionen belegen, daß Metall-Metall-Doppel- und -Dreifachbindungen ein Reaktivitätsmuster zeigen, das an das von Alkenen bzw. Alkinen erinnert. Bei Verbindungen mit einer $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung zwischen Molybdän- und Wolframatomen kann die M-M-Bindungsordnung durch reduktive Eliminierungen und oxidative Additionen von drei auf vier erhöht bzw. von drei auf zwei und eins erniedrigt werden. Komplexe mit $M \equiv M$ -Bindungen können auch zum Aufbau von Clustern dienen oder als Katalysatoren verwendet werden. Dieser Fortschrittsbericht deckt Zusammenhänge zwischen Struktur – elektronischer wie sterischer – und Reaktivität in einer Weise auf, wie sie für die moderne Anorganische Chemie charakteristisch ist.

1. Einleitung

Es ist, zumindest aus historischer Sicht, interessant, daß der ungesättigte Charakter von einfachen Alkenen und Alkinen aufgrund ihrer chemischen Reaktivität erkannt wurde, und zwar lange bevor das Konzept von σ - und π -Bindungen verstanden oder auch nur formuliert war. Im Gegensatz dazu wurden die Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen nach sorgfältiger physikalischer und theoretischer Grundlagenarbeit „entdeckt“^[1]. Nachdem eine Fülle von Verbindungen mit M-M-Mehrfachbindungen bekannt war, wandte sich das Interesse naturgemäß ihrer chemischen Reaktivität zu. Gibt es nun einfache chemische Versuche, um aufgrund der Reaktivität zwischen M-M-Vierfach-, -Dreifach- und -Doppelbindungen zu unterscheiden? Ungefähr zwanzig Jahre nach der Entdeckung der M-M-Vierfachbindung^[2] lautet die Antwort noch immer: Nein! Dies sollte nicht überraschen, da kein Grund für eine ähnliche Reaktivität z. B. einer Dreifachbindung zwischen Rheniumatomen und einer zwischen Osmium- oder Wolframatomen besteht, denn auch die Dreifachbindungen in Acetylen, Stickstoff und Kohlenmonoxid zeigen ganz unterschiedliches Verhalten.

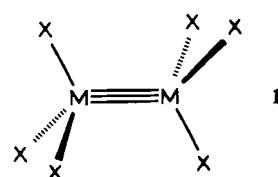
Es müssen aber noch zwei weitere, sicherlich ebenso bedeutende Faktoren berücksichtigt werden. Der erste ist, daß die einfache Molekülorbital(MO)-Beschreibung der C-C-Doppel- und -Dreifachbindung durch $\sigma^2\pi^2$ bzw. $\sigma^2\pi^4$ wiedergegeben wird, während z. B. für die Dreifachbindungen zwischen Wolframatomen vier MO-Konfigurationen möglich sind: $\sigma^2\pi^4$, $\sigma^2\pi^2\delta^2$, $\pi^4\delta^2$ und auch $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$. Im letzten Fall hebt sich zwar durch die Besetzung der beiden δ - und δ^* -Orbitale der δ -Beitrag auf, aber die Reaktivität dieses Typs von Dreifachbindung ist, wie man erwarten sollte, durchaus verschieden von derjenigen mit $\sigma^2\pi^4$ -Konfiguration. Die Verhältnisse erinnern beispielsweise an das Paar Ethylen/Sauerstoff, deren Reaktivität sich gleichfalls gewaltig unterscheidet.

Der zweite Faktor ist, daß die Beschreibung einer M-M-Dreifachbindung durch die Konfiguration $\sigma^2\pi^4$ oder durch irgendeine andere der oben genannten Konfigurationen eine zu starke Vereinfachung ist. In Wirklichkeit kann noch eine Wechselwirkung zwischen Metall-Ligand- und Metall-Metall-Bindungen auftreten; in Gegenwart von Brückenliganden ist dies immer der Fall. Die energetisch am höchsten liegenden und die Reaktivität bestimmenden Orbitale (HOMO/LUMO) können an den Liganden lokalisiert sein (größte Koeffizienten an den Liganden), so daß die Eigenschaften der M-M-Mehrfachbindungen nur eingeschränkt oder gar nicht zur Wirkung kommen. Das letzte Phänomen läßt sich teilweise mit den Substituenteneffekten bei einfachen Alkenen und Alkinen vergleichen, auch wenn die Effekte in der Übergangsmetallchemie noch größer sind als in der Organischen Chemie.

Vor diesem Hintergrund hat meine Arbeitsgruppe in den letzten zehn Jahren versucht, die Chemie der Dreifachbindung zwischen Molybdän- und Wolframatomen systematisch zu entwickeln, wobei die M-M-Konfiguration $\sigma^2\pi^4$ nicht verändert wurde. Dieser Fortschrittsbericht faßt unser gegenwärtiges Verständnis von Bindungsverhältnissen und Reaktivität dieser Verbindungsklasse zusammen. Wo immer es möglich ist, werden Analogien zur Chemie von Alkinen aufgezeigt, weil diese jeder Chemiker kennt.

2. Die $\sigma^2\pi^4$ -M≡M-Bindung

Die einfachsten Komplexe dieses Bindungstyps sind die unverbrückten zweikernigen d³-d³-Verbindungen von Molybdän und Wolfram^[3]. Dazu gehören die ethanähnlichen Dimere M₂X₆ 1, X = R (z. B. CH₂SiMe₃), NMe₂, OR und SArly^[4], und eine Vielzahl von Verbindungen der Formel



* Prof. Dr. M. H. Chisholm
Department of Chemistry, Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

$M_2X_{6-n}Y_n$ mit unterschiedlichen Liganden, wobei X und Y jede beliebige Kombination der oben genannten Reste sein kann; bei Y kann es sich auch um ein Halogen handeln, wenn $n=2$ und $X=NMe_2$ ist. Abbildung 1 zeigt die Struktur von $Mo_2(NMe_2)_6$.

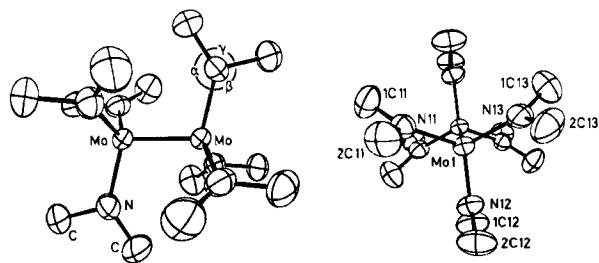
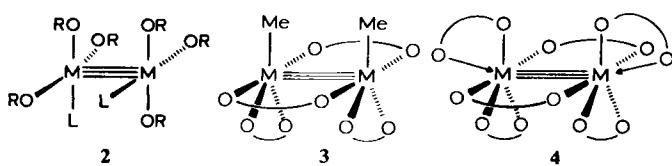


Abb. 1. Zwei Ansichten des $Mo_2(NC_2)_6$ -Gerüsts von $Mo_2(NMe_2)_6$, die die unverbrückte $Mo=Mo$ -Bindung ($Mo-Mo$ -Abstand: 2.214 Å) und die gestaffelte ethanähnliche Mo_2N_6 -Anordnung ($Mo-N$: 1.98 Å, $Mo-Mo-N$: 104°) zeigen. Links: Blick senkrecht zu $Mo-Mo$ -Achse. Rechts: Blick in Richtung der $Mo-Mo$ -Achse. Die NC_2 -Ebenen sind so ausgerichtet, daß sechs Methylgruppen zum Molekülszentrum hin und sechs von ihm weg weisen.

Bei 1, $X=OR$, unterscheiden sich die Orbitale der $\sigma^2\pi^4$ - $M=M$ -Bindung, der $M-O-\sigma$ -Bindungen und der freien Elektronenpaare am Sauerstoff energetisch am deutlichsten. Sehr gut demonstrieren dies die He(I)- und He(II)-Photoelektronenspektren: Die Ionisation der $M-M-\pi$ - und $-\sigma$ -Orbitale findet bei ca. 6–7 bzw. 7–7.5 eV statt, die der $M-O-\sigma$ -Bindung und der nichtbindenden Elektronenpaare am Sauerstoff im Bereich von 8–10 eV. In Abhängigkeit vom Metall und vom Alkoxoliganden treten einige interessante Unterschiede in der Ionisierungsenergie auf; sie nimmt in der folgenden Reihe ab: $tBuO > iPrO > tBuCH_2O$ und $W > Mo^{[5,6]}$. Diese Differenzen sind für die Bestimmung der feinen Unterschiede in der Chemie der $M_2(OR)_6$ -Verbindungen wichtig (siehe Abschnitt 3). In den Verbindungen des Typs $M_2(NMe_2)_6$ sind die Me_2N-M -Bindungen π -Bindungen, und an den Me_2N -Gruppen sind nicht-bindende Elektronenpaare vorhanden, deren Energie der der $M-M-\pi$ -Bindungen ähnelt. In den Verbindungen M_2R_6 findet eine starke Wechselwirkung der $M-C$ - und $M-M$ -Bindungsorbitale statt, da es sich um Orbitale der Klassen a oder e einer Symmetriegruppe mit einer dreizähligen Achse handelt.

Die σ -Bindungen sind auch in den einfachsten zweiatomigen Molekülen wie CO schwierig zu beschreiben, weil sie in Wirklichkeit aus mehreren σ -Anteilen, nämlich bindenden, nicht-bindenden und antibindenden, bestehen^[7]. Auch in Acetylen tritt eine starke Wechselwirkung zwischen den C-C- und C-H- σ -Bindungsorbitalen auf, so daß die Beschreibung der $C\equiv C$ -Bindung als $\sigma^2\pi^4$ -konfiguriert nur eine Näherung ist. Ebenso beschreibt bei Verbindungen des Typs 1 die $\sigma^2\pi^4$ -Konfiguration die $M-M$ -Bindung nur näherungsweise. Diese Argumentation kann auf die d^3-d^3 -Dimere 2–4 mit vier-, fünf- bzw. sechsachsig koordinierten Metallatomen übertragen werden.



Zum Typ 2 gehören die Verbindungen $[Mo_2(OR)_6L_2]^{[8]}$, bei denen L ein neutraler Donorligand (Amin, Pyridin, tertiäres Phosphan) ist. Andere Beispiele ergeben sich durch die Bindung von vier einzähnigen und zwei zweizähnigen Liganden an das M_2 -Zentrum, z. B. $[M_2(NMe_2)_4(ArYLAr)_2]^{[9]}$ und $[M_2(OR)_4(acac)_2]^{[10]}$. Verbindungen der Typen 3 und 4 sind seltener, aber auch hier erwiesen sich Chelatliganden, insbesondere solche mit kleinem Öffnungswinkel, als günstig. So sind in $[W_2Me_2(O_2CNEt_2)_4]^{[11]}$ und $[W_2(CH_2tBu)_2(O_2CMe)_2(S_2CNEt_2)_2]^{[12]}$, Verbindungen vom Typ 3, je zwei O_2CX -Liganden über die $W=W$ -Bindung gespannt; zwei weitere zweizähnige (O_2CNEt_2 bzw. S_2CNEt_2) und zwei einzähnige Liganden (Me bzw. CH_2tBu) vervollständigen die Koordination an den Wolframaten. Die fünf an ein Wolframatom gebundenen Ligandenatome befinden sich annähernd in einer Ebene. Die einzigen strukturell charakterisierten Verbindungen des Typs 4 sind $W_2(O_2CNMe_2)_6^{[13]}$ und $W_2(O_2CtBu)_6^{[13]}$. Die sechs zweizähnigen Liganden am ($W=W$)⁶⁺-Zentrum sind so angeordnet, daß fünf W–O-Bindungen in einer Ebene senkrecht zur W-W-Achse liegen; zusätzlich existieren zwei schwache W–O-Bindungen in Verlängerung der W-W-Achse. Diese schwachen W–O-Bindungen sind 2.4 bis 2.7 Å lang; sie bewirken nur eine geringfügige Störung der Struktur der Verbindungen des Typs 3.

Die $M=M$ -Bindung in den Zweikernkomplexen 1–4 kann als Wechselwirkung der Metall-d_{z2}-Atomorbitale betrachtet werden, welche die σ -Bindung ergeben; die d_{xz}- und d_{yz}-Atomorbitale bilden die π_x - und π_y -Komponenten. Dieses einfache Bild wird durch Berechnungen^[14–16] gestützt. Immer wenn die Moleküle eine dreizählige Symmetriearchse haben, sind die π_x - und π_y -Orbitale entartet. Bei geringerer Symmetrie als bei Verbindungen des Typs 1 ist die Entartung der π_x - und π_y -Orbitale formal zwar aufgehoben, doch haben die beiden π -Komponenten aber auch dann noch ähnliche Energien. Deshalb ist gewöhnlich eine leichte Rotation um die $M=M$ -Bindung mit $\sigma^2\pi^4$ -Konfiguration möglich. Eine Einschränkung der Rotation ist, wenigstens in erster Näherung, immer auf sterische Hindernisse der Liganden zurückzuführen^[17].

Die anderen Metallatomorbitale, s, p_x, p_y, d_{x^2-y^2} und d_{xy}, werden für die Bildung der M–L-Bindungen in der xy-Ebene benötigt: Drei σ -M–L- und zwei π -M–L-Bindungen in 1, vier σ -M–L- und eine π -M–L-Bindung in 2 und fünf σ -M–L-Bindungen in 3. Die M–M-Abstände betragen zwischen 2.2 und 2.4 Å, wobei in analogen W- und Mo-Verbindungen die W–W-Abstände ca. 0.08 Å größer sind als die Mo–Mo-Abstände.

3. Chemische Reaktionen

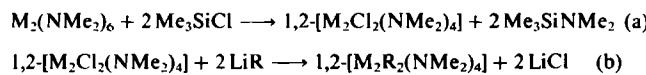
3.1. Umwandlungen von M–M–Mehrfachbindungen

Redoxreaktionen sollten durch Eliminierung und Addition die Bindungsordnung der M–M–Bindung in einer Weise verändern, wie sie von C–C–Bindungen bestens bekannt ist, und wo die Bindungsordnungen 3, 2 und 1 ineinander überführbar sind. Außerdem sollten viele der bei einkernigen Komplexen bekannten oxidativen Additionen und reduktiven Eliminierungen^[18–22] auf zweikernige Komplexe übertragbar sein. Cotton und Walton haben als erste gezeigt, daß man durch einfache elektrochemische

Reduktion und Oxidation (Elektronenaufnahme bzw. -abgabe in bzw. aus δ - und δ^* -Orbitalen) die M-M-Bindungsordnungen 4, 3.5 und 3 ineinander umwandeln kann^[11]. Wir richteten unser Augenmerk auf chemische Reaktionen, in denen die Liganden eng in die Redoxreaktion mit einbezogen sind.

3.1.1. Reduktive Eliminierungen an Verbindungen mit $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindungen unter Bildung von $\sigma^2\pi^4\delta^2$ -Vierfachbindungen

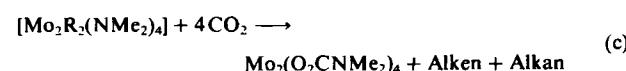
Unser Plan war, thermodynamisch stabile Verbindungen mit Vierfachbindungen durch Eliminierung von organischen Molekülen oder Fragmenten aus kinetisch labilen Komplexen herzustellen. Geeignete Ausgangsverbindungen sollten die 1,2-Diorganodimetalltetramide sein, die nach Reaktion (a) und (b) leicht aus $M_2(NMe_2)_6$ erhalten werden können.



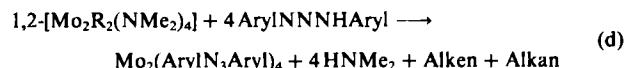
Eine Vielzahl von organischen Resten R wurde eingeführt ($R = Me, Et, Pr(n$ und $i), Bu(n, i, s$ und $t), Ph, o$ - und p -Tolyl, CH_2Ph, CH_2CMe_3 und CH_2SiMe_3)^[23, 24], und auch die Dimetallacyclen ($R = (CH_2)_4$) wurden hergestellt^[25].

Die Verbindungen enthalten einen zentralen ethanalogen $M_2N_4C_2$ -Kern mit $M \equiv M$ -Bindungslängen zwischen 2.2 Å ($M = Mo$) und 2.3 Å ($M = W$). Im Kristall findet man entweder *gauche*- oder *anti*-Konformation, in Lösung sind im allgemeinen beide Konformere vorhanden, wobei das Gleichgewicht mehr auf der Seite des *gauche*-Konformers liegt. Die Verbindungen sind bei Raumtemperatur stabil, und sie können im Vakuum (10^{-4} Torr) bei ca. 80–120 °C unter geringer Zersetzung sublimiert werden. Daß keine β -H-Eliminierung stattfindet, hat zwei Gründe: Erstens die $M \equiv M$ -Bindung und zweitens eine starke $Me_2N \cdots M \cdots \pi$ -Bindung. Metall-d-Orbitale stehen für M-H-C-Wechselwirkungen nicht zur Verfügung^[23]. Auch aus thermodynamischen Gründen war nicht zu erwarten, daß die Bildung einer M-M-Vierfachbindung durch die Knüpfung einer C–C- oder einer C–N-Bindung begünstigt wird, weil für die durch eine derartige Eliminierung entstehenden Verbindungen $Mo_2(NMe_2)_4$ oder $Mo_2R(NMe_2)_3$ keine Analoga bekannt sind; außerdem sollten sie relativ energiereiche Spezies sein.

Da CO_2 mit $M-NMe_2$ -Bindungen in einem formalen Insertionsprozeß zu Carbamatliganden O_2CNMe_2 reagiert^[26], war zu erwarten, daß $[M_2R_2(NMe_2)_4]$ mit CO_2 zu $M_2(O_2CNMe_2)_4$ umgesetzt werden kann, bei denen es sich um Analoga der bekannten Carboxylate $Mo_2(O_2CR)_4$ ($M \equiv M$)^[11] handeln würde. Voraussetzung für das Gelingen der Umsetzung ist, daß die organischen Liganden R aus den kinetisch labilen Edukten leicht abgespalten werden. Tatsächlich konnten aus den Mo_2 -Verbindungen 1,2-[$Mo_2R_2(NMe_2)_4$], in denen R eine Alkylgruppe mit einem β -Wasserstoffatom ist, mit CO_2 die gewünschten Tetra-carbamate erhalten werden [Reaktion (c)]^[27].



Ähnliche Reaktionen mit 1,3-Diaryltriazinen führten zur Eliminierung aller Liganden am Mo_2 -Zentrum unter Bildung von $Mo_2(\text{Aryl}N_3\text{Aryl})_4$ ($Mo \equiv Mo$) [Reaktion (d)]^[27].



Interessanterweise reagieren die Wolfram-Analoga [$W_2R_2(NMe_2)_4$] ($R = \text{Alkyl}$ ligand mit β -Wasserstoffatom) nicht nach (c) und (d)^[28]. Verbindungen mit W-W-Vierfachbindung sind jedoch durch die Umsetzung von Carbonsäureanhydriden mit $[M_2R_2(NMe_2)_4]$ zugänglich [Reaktion (e)]^[29] ($R' = Me, Et, tBu, Ph$).

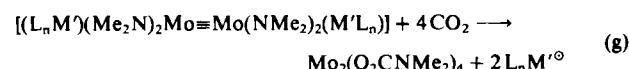


Durch Markierung an den Alkylresten von $[M_2R_2(NMe_2)_4]$ haben wir gefunden, daß im Eliminierungsschritt die β -Wasserstoffatome des einen Alkylresten auf das α -Kohlenstoffatom des anderen übertragen werden, wie dies schematisch Reaktion (f) zeigt^[27].



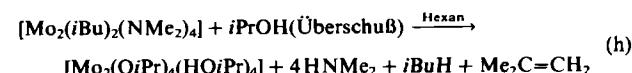
Bei der metallacyclischen Molybdänverbindung $[Mo_2(CH_2)_4(NMe_2)_4]$ ist die Bildung der Mo-Mo-Vierfachbindung mit der Freisetzung von zwei Äquivalenten Ethylen verbunden^[28].

Ist R in $[M_2R_2(NMe_2)_4]$ ein Alkylrest ohne β -Wasserstoffatom, z. B. $Me, PhCH_2$ oder $tBuCH_2$, so ist diese reduktive Eliminierung (Alkylgruppen-Disproportionierung) nicht möglich. Bei der Umsetzung mit CO_2 oder Carbonsäureanhydriden entstehen Verbindungen des Typs $[M_2R_2(O_2CX)_4]$ mit $X = NMe_2$ ^[11] oder $X = R'$ ^[30]. Thermisch oder photochemisch ist dann aber eine andere reduktive Eliminierung möglich, bei der intermedial Radikale gebildet werden. Die Tendenz zur reduktiven Eliminierung ist vom Metall ($Mo > W$) und vom Rest R ($PhCH_2 > tBuCH_2$) abhängig^[31, 32]. Auch Reaktionen von $[(L_nM')(Me_2N)_2M \equiv M(NMe_2)_2(M'L_n)]$, $L_nM' = CpFe(CO)_2$ oder $(Me_3Sn)_3Sn$, folgen diesem Typ der reduktiven Eliminierung [Reaktion (g)]^[28, 33, 34].



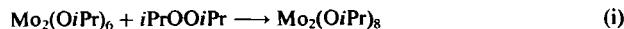
Der Verbleib von $L_nM'^{\circ}$ hängt ebenso wie derjenige von R' von der Reaktivität ab. $[CpFe(CO)_2]^{\circ}$ und $PhCH_2^{\circ}$ dimerisieren in aromatischen Lösungsmitteln; $[(Me_3Sn)_3Sn]^{\circ}$ zerfällt sich zu Me_4Sn und $Sn(\text{Metall})$, während $tBuCH_2^{\circ}$ Wasserstoff oder Deuterium aus dem Lösungsmittel abstrahiert.

Ferner fand man in einigen Fällen eine reduktive Eliminierung unter Bedingungen, unter denen sie am wenigsten erwartet worden war. Zum Beispiel wurde bei der Umsetzung von $[Mo_2(iBu)_2(NMe_2)_4]$ mit 2-Propanol $[Mo_2(OiPr)_4(HOiPr)_4]$ (purpurne Kristalle) erhalten, das eine Mo-Mo-Vierfachbindung hat [Reaktion (h)]^[35].

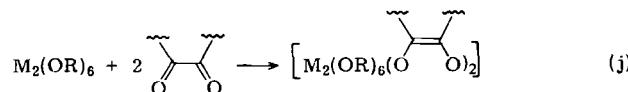


3.1.2. Oxidative Additionen an Verbindungen mit $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindungen unter Bildung von $(M=M)^{8+}$ - und $(M-M)^{10+}$ -Verbindungen

$(M=M)^{6+}$ -Verbindungen versuchten wir in bekannte $(M=M)^{8+}$ - oder $(M-M)^{10+}$ -Verbindungen umzuwandeln. Die zweikernigen Alkoxide $Mo_2(OiPr)_6$ reagieren mit Diisopropylperoxid zu $Mo_2(OiPr)_8$ [Reaktion (i)]^[36]. Sterische Faktoren sind dabei anscheinend wichtig, denn Komplexe mit $tBuO$ -Liganden addieren keine Peroxide, und mit $tBuOOtBu$ finden keine oxidativen Additionen statt^[36].

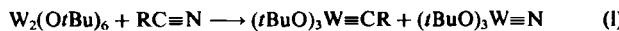


Halogene X_2 addieren sich an $Mo_2(OiPr)_6$ in Lösung direkt unter Bildung von $[Mo_2X_4(OiPr)_6]$ ($X = Cl, Br, I$); nur bei der Addition von I_2 gab es einen Hinweis auf ein Zwischenprodukt^[26]. Substituierte (H, Alkyl und Cl) ortho-Chinone reagieren mit $M_2(OR)_6$ ebenfalls zu 2:1-Addukten^[8, 37], desgleichen α -Diketone [Reaktion (j)]^[38]. Hierbei nimmt jeder Ligand bei der Komplexierung vom M_2 -Zentrum zwei Elektronen auf.



Bei der Umsetzung von $Mo_2(OiPr)_6$ mit 1,4-Diisopropyl-1,4-diaza-1,3-butadien entsteht das 1:1-Addukt $[Mo_2(OiPr)_6(iPrNCH=CHNiPr)](M=M)$. Formal handelt es sich um eine Diels-Alder-Addition an die $Mo=Mo$ -Bindung; eine Röntgen-Strukturanalyse ergab jedoch, daß der Bisamid-Chelatligand nur an ein Metallatom gebunden ist^[39].

Die $M_2(OR)_6$ -Verbindungen reagieren auch mit π -Aczeptoren wie CO und Alkinen zu 1:1-Addukten; dies kann als Redoxreaktion des π -Acceptors mit der als Donor fungierenden $M=M$ -Bindung gesehen werden^[40]. Das Studium dieser Reaktionen zeigt, daß das Reduktionspotential der $W=W$ -Bindung größer ist als das der $Mo=Mo$ -Bindung. Die außerordentlich interessanten Metathesereaktionen zwischen $W_2(OtBu)_6$ und Alkinen oder Nitrilen [Reaktionen (k) und (l)] lassen sich als oxidative Spaltungen betrachten; die analogen Mo-Verbindungen zeigen diese Reaktion nicht^[41, 42].



Die Reaktionen zwischen $M=M$ -Bindungen in $M_2(OR)_6$ -Verbindungen und den Dreifachbindungen in Alkinen, Nitrilen und Kohlenmonoxid wurden kürzlich in einer Übersicht behandelt^[40] und werden daher hier nicht weiter diskutiert.

3.1.3. Mechanistische Betrachtungen zu den oxidativen Additionen und reduktiven Eliminierungen

Während unsere Bemühungen anfangs darauf abzielten, diese Reaktionstypen überhaupt nachzuweisen, versuchten wir später den genauen Mechanismus zu klären. Findet bei

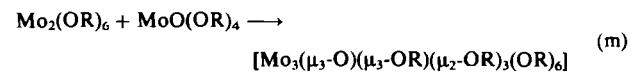
der reduktiven Eliminierung von Alkan und Alken vom M_2 -Zentrum die β -Wasserstoffaktivierung über die $M\equiv M$ -Bindung statt oder erfolgt zuerst eine Alkylwanderung, so daß die Eliminierung Parallelen zur reduktiven Eliminierung bei einkernigen Metallkomplexen zeigt? Auf diese Fragen sind gegenwärtig noch keine definitiven Antworten möglich, aber es gibt Gründe zu vermuten, daß zuerst die Redoxvorgänge an *einem* Metallzentrum ablaufen, und daß dann eine schnelle Ligandenwanderung stattfindet. So wurde bei der Addition von PM_{e} an $1,2-[Mo_2(\text{CH}_2\text{Ph})_2(OiPr)_4]$ eine 1,2-Benzylwanderung unter Bildung von $[(iPrO)_3Mo\equiv Mo(\text{CH}_2\text{Ph})_2(OiPr)(PM_{\text{e}})_3]$ nachgewiesen^[43]. Die oxidative Addition von $iPrOH$ an $W_2(OiPr)_6$, bei der $[W_2(\mu-\text{H})(OiPr)_7]_2$ entsteht, läuft nur in Gegenwart einer Base (NMe_3 , $HNMe_2$ etc.) ab^[44]. Vieles spricht dafür, daß basenkatalysiert primär ein verbrücktes $d^3\text{-}d^3$ -Dimer gebildet wird, und daß sich die oxidative Addition von $iPrOH$ an ein W-Zentrum anschließt. Genaue mechanistische Untersuchungen bleiben eine wichtige Aufgabe für die Zukunft.

3.2. Clustersynthesen

Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff- und Metall-Metall-Mehrachbindungen sind gute Reagentien zum Aufbau von Metalclustern. Stone^[45] demonstrierte, wie erfolgreich eine Syntheseplanung ist, die sich auf die Isolobal-Beziehung^[46] stützt und bei der die Koordination von C-C-Doppel- und -Dreifachbindungen an koordinativ ungesättigte Metallzentren wichtig ist. Viele dieser von Stone et al. entwickelten Konzepte kann man auf die Chemie der $M\text{-}M$ -Dreifachbindungen mit $\sigma^2\pi^4$ -Konfiguration übertragen. Außerdem kann man viele Reaktionen von $M=M$ -Verbindungen mit d^0 -Metallkomplexen zur Bildung von Clustern als Redoxreaktionen ansehen, in denen die Elektronen der $M\text{-}M$ -Dreifachbindung zur Knüpfung neuer Metall-Metall-Bindungen gebraucht werden. Die $M\equiv M$ -Bindung kann in Clustersynthesen auch als „Reduktionsmittel“ für Metall-Ligand-Bindungen wirken; dabei werden ebenfalls neue $M\text{-}M$ - und $M\text{-}L$ -Bindungen geknüpft. Da die $M\equiv M$ -Bindungen gewöhnlich von den sperrigen Liganden abgeschirmt sind, oligomerisieren solche Verbindungen nicht; der kontrollierte Austausch von sperrigen Liganden gegen weniger sperrige begünstigt die Oligomerisation. Alle diese Prinzipien, die in den folgenden Abschnitten behandelt werden, sind in Clusteraufbaureaktionen schon zum Zug gekommen.

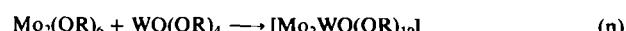
3.2.1. $M\equiv M(\sigma^2\pi^4) + M'=X(d^0)$

Mit der Komproportionierung von d^0 -Oxomolybdänalkoxiden mit $Mo_2(OR)_6$ -Verbindungen konnte dieser Reaktionstyp erstmals realisiert werden^[47-49].



Reaktionsbestimmend sind die sterischen Eigenschaften der Gruppen R. Die oxo-überdachten dreieckigen Mo_3 -Verbindungen bilden sich, wenn $R=iPr$ und CH_2tBu ; ist $R=tBu$, so entstehen keine stabilen $M_3O(OR)_{10}$ -Verbindungen. Reaktion (m) ist auf die Umsetzung von $WO(OR)_4$

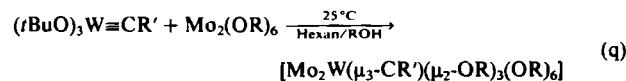
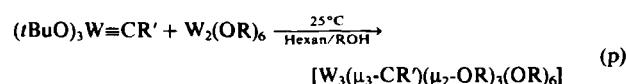
mit $\text{W}_2(\text{OR})_6$ zu $\text{W}_3\text{O}(\text{OR})_{10}$ übertragbar. Es ist auch möglich, die Heterometallverbindungen $[\text{Mo}_2\text{WO}(\text{OR})_{10}]$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{CH}_2t\text{Bu}$) herzustellen [Reaktion (n)]^[50].



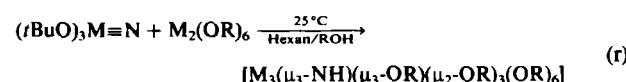
Es gelang aber nicht, die entsprechenden $[\text{W}_2\text{MoO}(\text{OR})_{10}]$ -Verbindungen zu synthetisieren, wahrscheinlich weil die Oxogruppenübertragung von d^0 -Mo auf W thermodynamisch begünstigt ist, so daß der Dreikernkomplex $\text{WO}(\text{OR})_4$ abspaltet. Werden Komplexe mit den sperrigen $t\text{BuO}$ -Liganden eingesetzt, so können auf diese Weise heteronucleare d^3 - d^3 -Dimere erhalten werden [Reaktion (o)]; bisher war jedoch eine Abtrennung von den homonuclearen Verbindungen $\text{M}_2(\text{OrBu})_6$ nicht möglich.



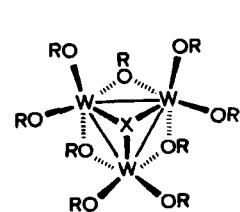
Die Carbinkomplexe $(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{CR}'$ reagieren mit $\text{M}_2(\text{OR})_6$ -Verbindungen auf analoge Weise zu W_3 - und Mo_2W -Clustern, in denen das M_3 -Dreieck von einer Alkylidingruppe überdeckt wird [Reaktionen (p) und (q)]^[51-53]. Sterische Faktoren sind wiederum wichtig ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{CH}_2t\text{Bu}; \text{R}' = \text{Me, Et, Ph}$)^[53].



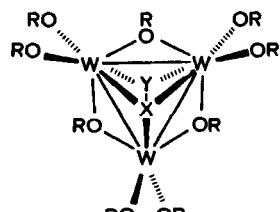
Versuche zur Herstellung der analogen Nitridokomplexe $[\text{M}_2\text{M}'(\mu_3-\text{N})(\mu_2-\text{OR})_3(\text{OR})_6]$ schlugen fehl; in Gegenwart von Alkoholen ROH wurden imido-überdachte Komplexe erhalten, und zwar sowohl im Fall von Molybdän als auch von Wolfram [Reaktion (r)]^[54, 55].



Die Struktur der alkylidin-überdachten M_3 -Cluster zeigt 5, die der oxo- und imido-überdachten 6. In beiden Fällen werden die sechs Elektronen der $\text{M}\equiv\text{M}$ -Bindung für die drei lokalisierten $\text{M}-\text{M}$ -Einfachbindungen (a^2e^4) der Symmetriegruppe C_3 benötigt.



5, $\text{R} = i\text{Pr}, \text{CH}_2t\text{Bu};$
 $\text{X} = \text{Me, Et, Ph}$



6, $\text{R} = i\text{Pr}, \text{CH}_2t\text{Bu};$
 $\text{X} = \text{NH, O}; \text{Y} = \text{OR}$

Bei diesen Reaktionen können durch Veränderung der stöchiometrischen Verhältnisse manchmal andere Pro-

dukte erhalten werden; beispielsweise haben wir einen vierkernigen Nitridomolybdänkomplex nach Reaktion (s) synthetisiert. Wir vermuten, daß entsprechende Alkylidinkomplexe auf ähnliche Weise zugänglich sein könnten^[55, 56]. Die Molekülstruktur von $[\text{Mo}_4(\mu_3-\text{N})_2(\text{O}i\text{Pr})_{12}]$ zeigt Abbildung 2.

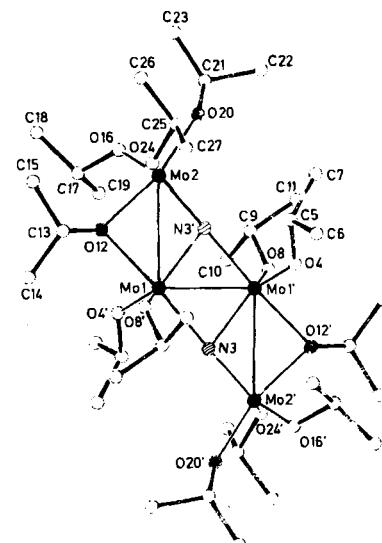
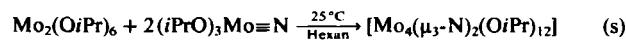


Abb. 2. Zentrosymmetrische Struktur von $[\text{Mo}_4(\mu_3-\text{N})_2(\text{O}i\text{Pr})_{12}]$ im Kristall (Kugel-Stab-Zeichnung). Bemerkenswert ist die T-förmige Koordination um die Stickstoffatome und die trigonal-bipyramidale Koordination der Molybdänatome. Die Atome O 20, O 12, N 3, Mo 2 und Mo 1 liegen zusammen mit ihren symmetriekäquivalenten Atomen in einer Ebene. Wichtige Abstände [\AA]: Mo1-Mo1' 2.552(1), Mo1-Mo2 2.918(1), Mo2-N3' 1.841(2), Mo1-N3 2.034(2), Mo1-N3' 1.996(2).

Wahrscheinlich können d^0 -Nb^V- und -Ta^V- sowie d^1 -Re^{VI}-Oxo-, -Nitrido- und -Alkylidinkomplexe mit $\text{M}_2(\text{OR})_6$ -Verbindungen zu analogen Clustern umgesetzt werden.

3.2.2. $2\text{M}\equiv\text{M} \rightarrow \text{M}_4$

N_2 ist die einzige homonucleare Verbindung mit einer Dreifachbindung, die im Hinblick auf Oligomerisation stabil ist. Bei Phosphor verläuft die Dimerisation von P_2 zu P_4 schnell und die folgende Polymerisation zu rotem oder schwarzem P_x langsam, obwohl sie thermodynamisch begünstigt ist. Um Verbindungen mit $\text{M}\equiv\text{M}$ -Bindungen zu oligomerisieren, haben wir die OR-Gruppen in $\text{M}_2(\text{OR})_6$ durch Halogenatome ersetzt. Wir vermuteten, daß ein elektronegativeres und kleineres Halogenatom die Lewis-Acidität an den Metallzentren erhöht und ein Angriff an der Dreifachbindung auch aus sterischen Gründen leichter möglich ist. Zwar wurden einige Synthesewege ausgedacht, aber bis jetzt wurden Versuche nur bei Molybdänkomplexen unternommen. Dabei haben wir $[\text{M}_4\text{X}_4(\text{OR})_8]$ erhalten, wobei die Struktur von der Natur der Liganden X und der Reste R abhängt.

Die Umsetzung von PF_3 mit $\text{Mo}_2(\text{OrBu})_6$ (Molverhältnis 2:1) verläuft in Hexan zwischen -78 und 0°C glatt zu $[\text{Mo}_4\text{F}_4(\text{OrBu})_8]$ [Reaktion (t)]^[57, 58].



Die Molekülstruktur von $[\text{Mo}_4\text{F}_4(\text{O}i\text{Pr})_8]$ zeigt Abbildung 3. Jedes Molybdänatom ist von vier Liganden umgeben, die ungefähr in einer Ebene liegen, und mit einem weiteren Molybdänatom durch eine $\text{Mo}=\text{Mo}$ -Bindung (2.26 \AA) verknüpft. Das Moleköl kann als Dimer $[\text{Mo}_2(\mu\text{-F})_2(\text{O}i\text{Pr})_4]^2$ angesehen werden, womit auch das UV-Spektrum in Einklang ist^[58]. Schon die Addition von PMe_3 führt zur Spaltung, und es bildet sich $[\text{Mo}_2\text{F}_2(\text{O}i\text{Pr})_4(\text{PMe}_3)]^2$ ^[58], eine Verbindung vom Typ 2.

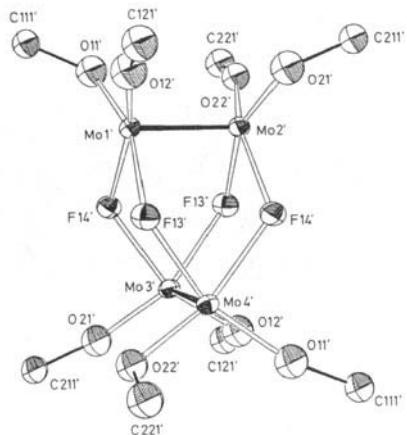


Abb. 3. ORTEP-Bild des Gerüsts von $[\text{Mo}_4(\mu\text{-F})_4(\text{O}i\text{Pr})_8]$. Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Mo}1\text{-Mo}2'$ 2.262(2), $\text{Mo}3'\text{-Mo}4'$ 2.263(2), $\text{Mo}1'\text{-Mo}3'$ 3.743(2), $\text{Mo}1'\text{-Mo}4$ 3.730(2), $\text{Mo}2'\text{-Mo}3'$ 3.713(2), $\text{Mo}2'\text{-Mo}4'$ 3.700(2), $\text{Mo}(\mu\text{-F})$ 2.10(2) (gemittelt), $\text{Mo}-\text{O}$ 1.94(2) (gemittelt); $\text{Mo}-\text{F}$ 1.25 (gemittelt).

$[\text{Mo}_4\text{Cl}_4(\text{O}i\text{Pr})_8]$ kann durch die Umsetzung von $\text{Mo}_2(\text{O}i\text{Pr})_6$ mit MeCOCl (Molverhältnis 1:2) in Toluol hergestellt werden; mit Me_3SiBr und Me_3SiI können die Bromo- und Iodo-Analoga synthetisiert werden [Reaktion (u)]^[59, 60].

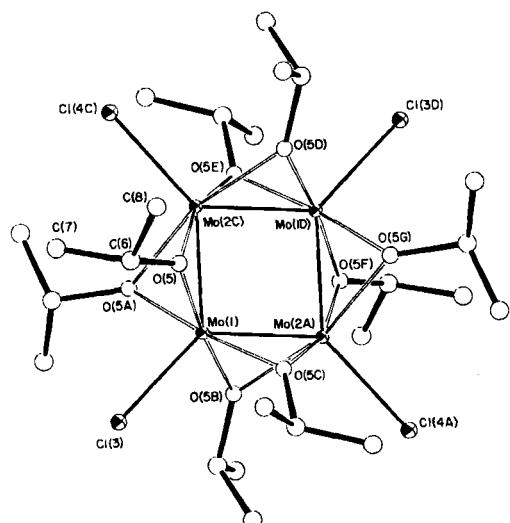
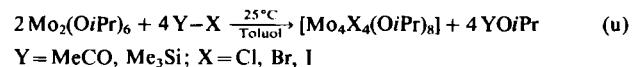


Abb. 4. ORTEP-Bild des Gerüsts von $[\text{Mo}_4\text{Cl}_4(\text{O}i\text{Pr})_8]$. Die $\text{Mo}_4\text{Cl}_4\text{O}_8$ -Einheit hat praktisch, aber nicht kristallographisch D_{4h} -Symmetrie. Jedes Molybdänatom ist quadratisch-pyramidal koordiniert (ClMo_4) mit dem Cl-Atom in apikalischer Position. Wichtige Abstände [\AA]: $\text{Mo}-\text{Mo}$ 2.37, $\text{Mo}-\text{O}$ 1.98, $\text{Mo}-\text{Cl}$ 2.44.

Die Molekülstruktur der Chloroverbindung im Kristall (Abb. 4) besteht aus einem Quadrat von Molybdänatomen mit $\text{Mo}-\text{Mo}$ -Abständen von $2.37(1) \text{ \AA}$, acht $\mu_2\text{-O}i\text{Pr}$ -Liganden, von denen vier oberhalb und vier unterhalb der Mo_4 -Ebene liegen, und vier an Mo gebundenen Chloroligan- den^[59].

Die Molekülstruktur der Bromoverbindung im Kristall (Abb. 5) besteht aus einer Mo_4 -„Schmetterlingsstruktur“ mit fünf kurzen $\text{Mo}-\text{Mo}$ -Abständen (Mittelwert: $2.51(2) \text{ \AA}$) und einem langen (3.1 \AA). Zwei der $\text{O}i\text{Pr}$ -Liganden überdachen die beiden Mo_3 -Dreiecke; vier symmetriäquivalente $\mu_2\text{-O}i\text{Pr}$ -Liganden sind kantenüberbrückend und zwei sind wie auch die vier Bromoliganden terminal^[59].

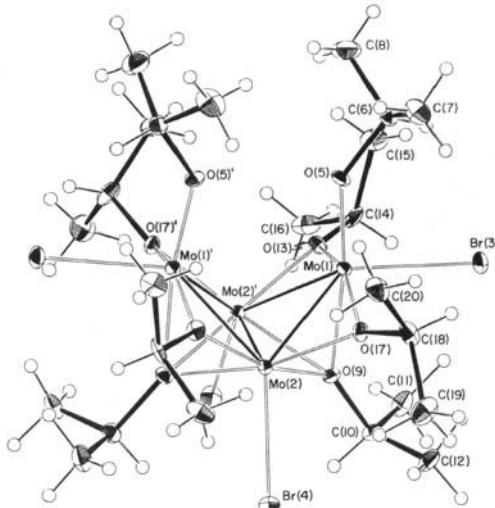


Abb. 5. ORTEP-Bild der Struktur von $[\text{Mo}_4\text{Br}_4(\text{O}i\text{Pr})_8]$. Das Moleköl hat C_{2v} -Symmetrie mit zwei äquivalenten $\mu_1\text{-O}i\text{Pr}$ -Liganden ($\text{Mo}-(\mu_1\text{-O})$ 2.19 \AA), vier äquivalente $\mu_2\text{-O}i\text{Pr}$ -Liganden ($\text{Mo}-(\mu_2\text{-O})$ 2.02 \AA) und zwei terminalen $\text{O}i\text{Pr}$ -Liganden ($\text{Mo}-\text{O}$ 1.84 \AA). Die Struktur wird durch vier terminale Bromliganden komplettiert ($\text{Mo}-\text{Br}$ 2.59 \AA). Jedes Molybdänatom ist quadratisch-pyramidal koordiniert (BrMo_4) mit dem Br-Atom in apikalischer Position. Der Mo_4 -Schmetterling hat fünf $\text{Mo}-\text{Mo}$ -Abstände von 2.51 \AA (gemittelt) und einen langen, „nicht-bindenden“ $\text{Mo}-\text{Mo}$ -Abstand von 3.1 \AA zwischen den Molybdänatomen $\text{Mo}(1)$ und $\text{Mo}(1)'$ an den Flügel spitzen.

Von der Iodoverbindung wurde keine Kristallstrukturanalyse durchgeführt, aber aus den IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten kann man schließen, daß die gleiche Struktur vorliegt wie bei der Bromoverbindung^[60].

Interessanterweise nehmen alle drei $[\text{Mo}_4\text{X}_4(\text{O}i\text{Pr})_8]$ -Verbindungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in Toluol bei niedrigen Temperaturen die Mo_4 -Schmetterlingsstruktur mit C_{2v} -Symmetrie an; bei Raumtemperatur beobachtet man $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch einen Austausch der $\text{O}i\text{Pr}$ -Liganden^[60]. Bei der Synthese von $[\text{Mo}_4\text{X}_3(\text{O}i\text{Pr})_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ist es möglich, eine Zwischenverbindung $[\text{Mo}_4\text{X}_3(\text{O}i\text{Pr})_6]$ zu isolieren. Für die Bromoverbindung ergab die Röntgen-Strukturanalyse eine Schmetterlings- Mo_4 -Einheit (Abb. 6), für die Chloroverbindung spricht das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 7) für eine analoge Struktur^[60].

Warum nimmt $[\text{Mo}_4\text{Cl}_4(\text{O}i\text{Pr})_8]$ die quadratische Mo_4 -Struktur an, während die entsprechenden Bromo- und Iodoverbindungen und auch die unmittelbare Vorstufe Mo_4 -Schmetterlingsstrukturen haben? Die einzige logische Antwort auf diese Frage scheint, daß Packungseffekte ausreichen, um $[\text{Mo}_4\text{Cl}_4(\text{O}i\text{Pr})_8]$ im festen Zustand eine andere Struktur einnehmen zu lassen als in Lösung, und daß die Energien der quadratischen und der Schmetterlingsstruk-

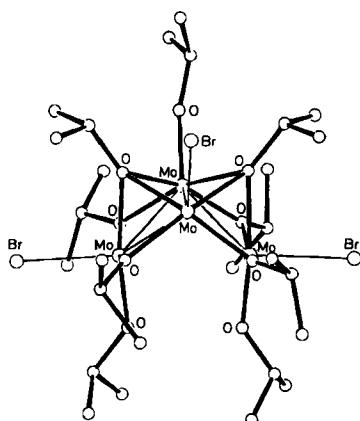


Abb. 6. Struktur von $[Mo_4Br_3(OiPr)_8]$ im Kristall (Kugel-Stab-Zeichnung); den gleichen Strukturtyp weisen auch die Cl- und I-Analoga auf. Von der Struktur von $[Mo_4Br_3(OiPr)_8]$ (Abb. 5) unterscheidet sich diese nur durch Ersetzen eines Br-Atoms durch OiPr an einem der beiden zentralen Molybdänatome. Die Mo-Mo-, Mo-O- und Mo-Br-Abstände gleichen im wesentlichen denen in $[Mo_4Br_3(OiPr)_8]$ (siehe Legende zu Abb. 5); lediglich die Mo-O-Bindung zum zusätzlichen OiPr-Liganden ist länger (1.94 Å).

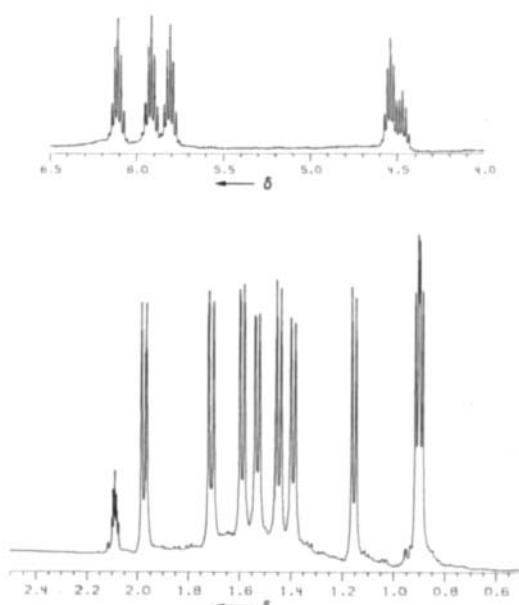


Abb. 7. ¹H-NMR-Spektrum von $[Mo_4Cl_3(OiPr)_8]$ ($[D_6]Toluol$, 22°C, 360 MHz). Oben: Fünf Methinseptette im Intensitätsverhältnis 2:2:2:2:1; unten: die teilweise sich überlappenden Methyldoublets. Das Molekül hat eine Symmetrieebene, in der die zentralen Mo-Atome, das Br-Aтом и die Mo-O-Bindung zwischen einem dieser Mo-Atome und dem daran gebundenen OiPr-Liganden liegen (siehe Abb. 6).

tur sehr ähnlich sind. Auf den ersten Blick könnte dies überraschend erscheinen, aber beide Strukturen kann man sich als Fragmente der wohlbekannten $[Mo_6(\mu_3-X)_8]^{4+}$ -Struktur vorstellen (siehe Abb. 8)^[61–63]. Die Fluktuation in Lösung, bei der die OiPr-Liganden ihre Plätze tauschen, ist ein intramolekularer Prozeß, und er könnte gut mit dem Wechsel Mo₄-Schmetterlingsstruktur \rightleftharpoons quadratische Mo₄-Einheit erklärt werden.

Bis jetzt konnten wir die Fluoroverbindung $[Mo_4F_4(OiPr)_8]$ noch nicht herstellen; vielleicht hat sie eine ganz andere Struktur, oder vielleicht ist sie in Bezug auf weitere Oligomerisation instabil. Wie dem auch sei, wir haben durch Umsetzung von $Mo_2(OiPr)_6$ mit MeCOF (Molverhältnis 1:1) in Gegenwart von PF_3 [Reaktion (v)] eine kristalline Substanz der Formel $[Mo_4F_2(OiPr)_{10}]$ erhalten.

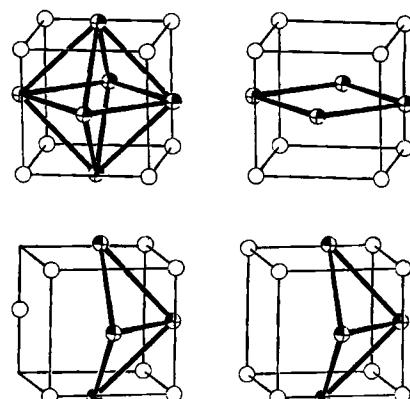
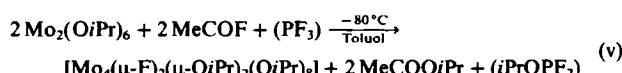


Abb. 8. Kuboktaederbeziehung in $[Mo_6(\mu_3-X)_8]^{4+}$ -Verbindungen (oben links); Mo₄O₈-Anordnung in $[Mo_4Cl_4(OiPr)_8]$ (oben rechts); Mo₄I₈-Anordnung in $[Mo_4Br_4(OiPr)_8]$ (unten rechts); Mo₄¹²⁺-Anordnung in $[Mo_4I_7^-]$ (unten links); S. Stensrad, B. J. Helland, M. W. Babich, R. A. Jacobson, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6257.



Die Struktur dieser Verbindung im Kristall besteht aus einer rechteckigen Mo₄-Einheit mit zwei 2.23 Å langen Mo=Mo-Bindungen und zwei 3.41 Å langen „nicht-bindenden“ Mo-Mo-Abständen (Abb. 9)^[60]. Man beachte, daß die rechteckige Mo₄-Einheit in $[Mo_4F_2(OiPr)_{10}]$ neben der bisphenoiden Mo₄-Einheit in $[Mo_4F_4(OiBu)_8]$ (Abb. 3) eine zweite Möglichkeit bietet, die Mo=Mo-Bindungen durch die Bildung von Fluorobrücken beizubehalten.

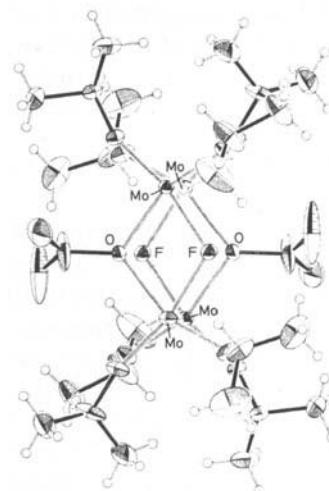


Abb. 9. ORTEP-Bild der zentrosymmetrischen Struktur von $[Mo_4F_2(OiPr)_{10}]$ im Kristall. Mo-Mo-Abstand: 2.23 Å. Das Dimer $[Mo_2(\mu-F)(\mu-OiPr)(OiPr)_4]_2$ entsteht durch die Fluoro- und Alkoxoverbrückung. Die „nicht-bindenden“ Mo-Mo-Abstände betragen 3.41 Å und die Mo-F-Mo- bzw. Mo-O-Mo-Winkel 109 bzw. 108°.

Anscheinend verlaufen alle Austauschreaktionen von OR gegen Halogenatome bei den $Mo_2(OR)_6$ -Verbindungen auf ähnliche Art und Weise und unterscheiden sich nur in der Dimerisierung der beiden zweikernigen Zentren. Diese wird sowohl durch die sterischen Eigenschaften von R, als auch durch die Natur des Halogenatoms bestimmt. Am Anfang der Dimerisierung werden Mo-X-Mo-Brücken gebildet, wie man sie für X = F in den charakterisierten Produkten findet. Bei X = Cl, Br und I können die Mo-X-Mo-

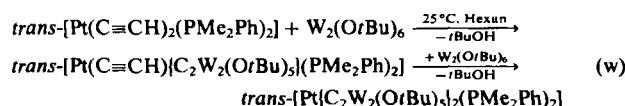
Bindungswinkel relativ spitz sein, so daß unter OR-Brückenbildung der Aufbau von Mo_4 -Clustern möglich ist. Viel Arbeit muß noch getan werden, um Verbindungen der empirischen Formel $\text{MoF}(\text{O}i\text{Pr})_8$ zu synthetisieren, bei denen es sich um höhere Oligomere von $[\text{Mo}_4\text{X}_4(\text{OR})_8]$ handelt.

Obwohl in diesem Beitrag hauptsächlich Synthesen mit Verbindungen mit $\text{M}\equiv\text{M}$ -Bindungen behandelt werden, sollte doch wenigstens kurz angemerkt werden, daß diese 12e- Mo_4 -Cluster bezüglich ihrer Geometrie und elektronischen Struktur höchst interessante Verbindungen sind. $[\text{Mo}_4\text{Cl}_4(\text{O}i\text{Pr})_8]$ ist das erste Beispiel für eine quadratische 12e- M_4 -Einheit, auf die moderne Rechenverfahren gut angewendet werden können. Nach Fenske-Hall-Rechnungen ist die Mo_4^{12+} -Einheit ein anorganisches Analogon zum quadratischen Cyclobutadien, aber die Einführung der Liganden beseitigt die Analogie zu dem C_4H_4 -Molekül^[64]. Die zwölf Elektronen sind in bindenden M-M-Molekülorbitalen untergebracht; zehn Elektronen besetzen M-M- σ -Orbitale und zwei ein M-M- π -Orbital. Abbildung 10 zeigt ein Mo-Korrelationsdiagramm, in dem für die Modellverbindung $[\text{Mo}_4\text{Cl}_4(\text{OH})_8]$ die bindenden Orbitale des Mo_4^{12+} -Kerns durch die verschiedenen Stadien der Ligandenaddition verfolgt werden.

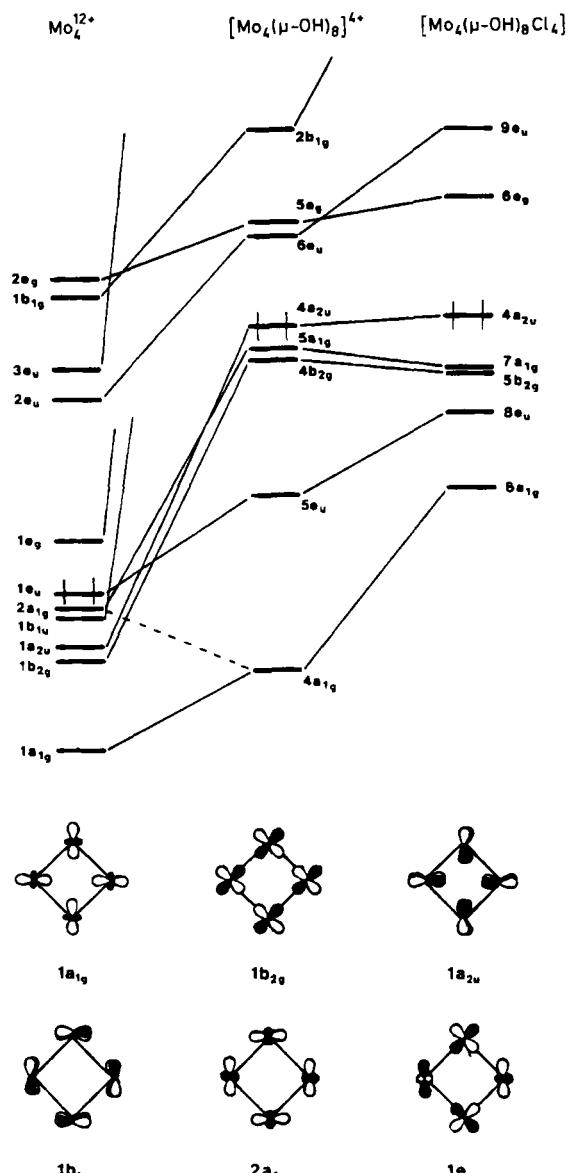
3.2.3. $\text{M}\equiv\text{M} + \text{M}'\text{L} \rightarrow \text{M}_2(\text{L}')\text{M}'$

Die „Reduktionskraft“ der $\text{M}\equiv\text{M}$ -Bindung kann in Reaktionen mit anderen Metallkomplexen, die redoxaktive Liganden enthalten, zur Bildung von heteronuclearen Metallkomplexen genutzt werden. Der ursprünglich an ein Metallzentrum gebundene Ligand L wird dabei an das M_2 -Zentrum ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) gebunden und verändert ($\text{L} \rightarrow \text{L}'$); dabei wechselt die formale Oxidationsstufe und natürlich die Art der Bindung, da sich nun M' und die M_2 -Gruppe den neuen Liganden L' teilen. Dieses Konzept sollte allgemein anwendbar sein, wie die beiden folgenden Reaktionen demonstrieren.

1. Alkine reagieren mit $\text{M}_2(\text{OR})_6$ zu verschiedenen Produkten: unter $\text{C}\equiv\text{C}$ -Spaltung zu μ^1 - und μ^3 -Alkylidinkomplexen, zu Alkinaddukten und zu einer Reihe von Produkten, die sich von C-C-Kupplungen herleiten^[40]. Daher wird für Reaktionen zwischen Alkinmetall-Komplexen $\text{M}'\text{L}$ und $\text{M}_2(\text{OR})_6$ erwartet, daß sie zu heteronuclearen C_1 - oder C_2 -Carbidoverbindungen führen. Die Umsetzung von $\text{W}_2(\text{OtBu})_6$ mit *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CH})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (Molverhältnis 2:1) ergibt durch sukzessive Eliminierung von *t*BuOH *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{W}_2(\text{OtBu})_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ [Reaktion (w)]^[65].



trans- $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{W}_2(\text{OtBu})_5)_2](\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ hat im Kristall eine zentrosymmetrische Struktur (Abb. 11). Das Pt-Atom ist quadratisch-planar koordiniert; dies, die Pt-P- und Pt-C-Abstände sowie die Kopplungskonstanten (${}^1\text{J}_{195\text{Pt}-{}^{31}\text{P}} = 2776$ und ${}^1\text{J}_{195\text{Pt}-{}^{13}\text{P}_1} = 801$ Hz) sprechen dafür, daß es sich um ein Pt¹¹-Derivat handelt. Jedoch zeigt die $\text{C}_2\text{W}_2(\text{OtBu})_5$ -Teilstruktur, daß zwischen dem ($\text{W}\equiv\text{W}$)⁶⁺-Zentrum und der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit eine Redoxreaktion statt-



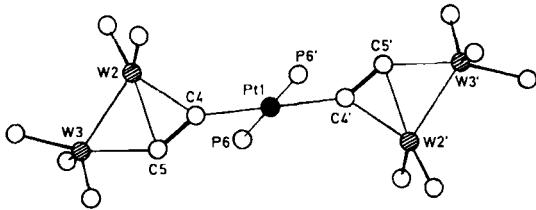
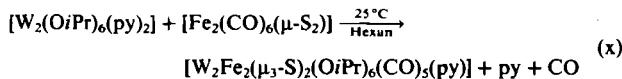


Abb. 11. Struktur des Gerüsts von *trans*-[Pt(C₂W₂(OrBu)₆)(PMe₂Ph)₂] im Kristall (Kugel-Stab-Zeichnung). Die PtC₂W₂-Einheiten sind planar. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pt-C₄ 2.06(1), Pt-P 2.29(1), W-W 2.44(1), W₂-C₄ 2.05(1), W₂-C₅ 2.12(1), W₃-C₅ 2.06(1), W-O 1.91(2) (gemittelt), C₄-C₅ 1.33(1); Pt1-C₄-C₅ 144.0(1), Pt-C₄-W₂ 140.5(1), W₂-C₄-C₅ 74.4(1), W₃-C₅-C₄ 140.2(1), W₂-C₅-C₄ 68.6(1), W₂-C₅-W₃ 71.7(1).

[W₂(O*i*Pr)₆(py)₂](M≡M) mit [Fe₂(CO)₆(μ-S₂)](M-M) dienen [Reaktion (x)]^[66].



Auch in Kenntnis der Formel [W₂Fe₂S₂(O*i*Pr)₆(CO)₅(py)] fällt es sehr schwer, die Molekülstruktur vorherzusagen, die in Abbildung 12 gezeigt ist. Die ¹H-NMR- und IR-Daten dieser Verbindung in Lösung stimmen mit den Erwartungen überein. Das ¹H-NMR-Spektrum gibt keinen Hinweis auf dynamische Prozesse in Lösung.

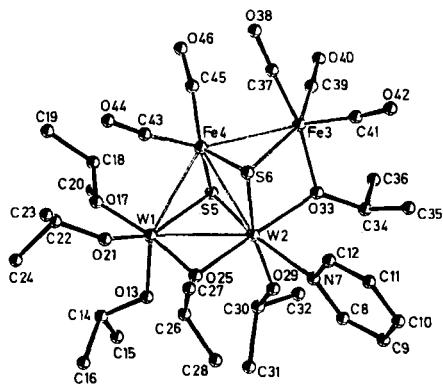


Abb. 12. Struktur von [W₂Fe₂S₂(O*i*Pr)₆(CO)₅(py)] im Kristall (Kugel-Stab-Zeichnung). Die beiden μ₃-S-Liganden sind an die dreieckigen W₂Fe₂- und Fe₂W-Einheiten unterhalb und oberhalb der W₂Fe₂-Ebene gebunden. Wichtige M-M-Abstände [Å]: W₁-W₂ 2.714(1), W₁-Fe₄ 2.699(3), W₂-Fe₃ 3.148(3), W₂-Fe₄ 2.632(3).

Es gibt einige bemerkenswerte Punkte: 1) Der S₂²⁻-Ligand in [Fe₂(CO)₆(S₂)] ist zu zwei S₂²⁻-Liganden reduziert worden, die die beiden M₂M'-Dreiecke oberhalb und unterhalb der planaren W₂Fe₂-Einheit überdachen. 2) Der Verlust eines CO-Liganden, formal von Fe 4, hinterläßt nach der 18-Elektronen-Regel ein Eisenatom mit Elektronenmangel. Das carbenartige Eisenzentrum Fe 4 addiert sich an die (W=W)⁸⁺-Einheit, die bei der in 1) erwähnten S₂²⁻-Reduktion entstanden ist. 3) Die W₂-Einheit ist in Übereinstimmung mit dem W-W-Abstand von 2.714(1) Å und mit der pseudo-oktaedrischen Koordination der Wolframatome somit formal zu (W-W)¹⁰⁺ oxidiert worden^[8]. 4) Die Elektronenbilanz am Fe 3 erfüllt in Abwesenheit einer W-Fe-Bindung (W 2-Fe 3 3.148 (3) Å) und mit einer durch den μ-O*i*Pr-Liganden gebildeten semipolaren Bindung die 18-Elektronen-Regel.

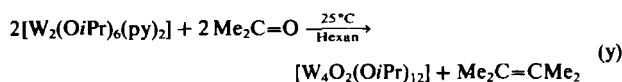
4. Schlußbemerkungen

1. Verbindungen mit einer σ²π⁴-Dreifachbindung zwischen Molybdän- und Wolframatomen haben eine interessante Koordinationschemie. Nicht alle Wolfram- und Molybdän-d³-d³-Dimere haben diesen M-M-Bindungstyp, und es gilt, Wege zur systematischen Umwandlung der verschiedenen d³-d³-Dimer-Typen mit den M-M-Bindungskonfigurationen σ²π⁴, σ²π²δ², π⁴δ² oder σ²π⁴δ²δ*² zu finden.

2. Die M-M-Bindungsordnung kann von drei auf vier erhöht und von drei auf zwei und eins erniedrigt werden, und zwar in einer Weise, die an analoge und gut dokumentierte Transformationen in der Organischen Chemie erinnert. Bei den in diesem Beitrag beschriebenen Reaktionen handelt es sich um oxidative Additionen und reduktive Eliminierungen von einem M₂-Zentrum. Der genaue Mechanismus solcher Reaktionen wird gegenwärtig erforscht. Wäre die Kombination aus oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung möglich, könnten Verbindungen mit M-M-Mehrfachbindungen als Katalysatoren eingesetzt werden. Zwei derartige Prozesse wurden bereits beobachtet: a) Die Oligomerisation von Alkinen bei der Reaktion mit Mo₂(OR)₆-Verbindungen^[67] und b) die Isomerisierung von Alkenen mit endständiger Doppelbindung zu *cis*-2-Alkenen durch [W₂(H)(O*i*Pr)₇]₂^[68].

3. Die M≡M-Einheit ist ein Baustein für die Synthese von Heterometallverbindungen. Dabei kann ein Reaktionspartner direkt an die M≡M-Einheit gebunden werden; dies ist bei der Synthese von Verbindungen des Typs [M₂{Sn(SnMe₃)₃}₂(NMe₂)₄] der Fall, in denen das zentrale ethanähnliche Sn(N)₂M≡M(N)₂Sn-Skelett (M = Mo oder W) enthalten ist. Der Baustein eignet sich auch für die Anwendung von Redoxreaktionen mit Liganden oder Elektronenmangel-Metallzentren. Letztgenannte Reaktionen bieten sich oft, aber nicht notwendigerweise, für die Clustersynthese an. Auch Oligomerisationen sind bei Verbindungen mit M≡M-Bindungen möglich. Auf diese Weise wurde eine interessante Reihe von 12e-Mo₄-Verbindungen erhalten. Wir betrachten die Mo₄-Komplexe nicht als Endpunkt dieser Oligomerisationen, sondern erwarten die Weiterreaktion zu M₆- und M₈-Verbindungen.

4. Die M≡M-Einheit kann als Reduktionsmittel dienen und an ihr können C-C-Verknüpfungen mit RC≡CR-, RC≡N- und C≡O-Liganden stattfinden. Dieser Aspekt der Chemie von M≡M-Bindungen wurde kürzlich in einer anderen Übersicht behandelt^[40]. Es ist jedoch bemerkenswert, daß das Reduktionspotential des M₂-Zentrums, besonders die W≡W-Bindung in W₂(O*i*Pr)₆, das von einkernigen Metallzentren weit übertrifft. Die Reaktionen mit Alkinen und Nitrilen, die unter Spaltung der W≡W-Bindung zur Bildung von W≡CR- bzw. W≡CR- und W≡N-Gruppen führen, sind formal 6e-Reduktionen des RC≡CR- oder RC≡N-Liganden. In einigen Fällen wird zur Spaltung einer C-X-Mehrfachbindung mehr als eine M≡M-Einheit benötigt; dies demonstriert die Umsetzung von Aceton mit [W₂(O*i*Pr)₆(py)₂] [Reaktion (y)], die als Modell für die McMurry-Reaktion betrachtet werden kann^[69, 70].



Sicherlich befinden sich die organischen und anorganischen Synthesen mit Metall-Metall-Mehrachbindungsysteinen gerade erst am Anfang ihrer Möglichkeiten.

Meinen Mitarbeitern danke ich für ihre ausgezeichneten Beiträge und der National Science Foundation für finanzielle Unterstützung während der letzten Jahre, in denen die hier beschriebenen Untersuchungen durchgeführt wurden.

Eingegangen am 16. September 1985 [A 561]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Karlheinz Stahl, Marburg

- [1] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.
- [2] F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood, *Science* 145 (1964) 1305.
- [3] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 356.
- [4] M. H. Chisholm, J. F. Corning, K. Folting, J. C. Huffman, *Polyhedron* 4 (1985) 383.
- [5] F. A. Cotton, G. G. Stanley, B. Kalbacher, J. C. Green, E. Seddon, M. H. Chisholm, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 74 (1977) 3109.
- [6] E. M. Kober, D. L. Lichtenberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] H. B. Gray, R. L. DeKock: *Chemical Structure and Bonding*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, USA 1980.
- [8] M. H. Chisholm, *Polyhedron* 2 (1983) 681.
- [9] M. H. Chisholm, K. Folting, D. A. Haitko, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 171.
- [10] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, A. L. Ratermann, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 613.
- [11] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, B. R. Stults, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 603.
- [12] M. H. Chisholm, W. G. Van Der Sluys, J. C. Huffman, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] M. H. Chisholm, J. A. Heppert, D. A. Hoffman, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* 24 (1985), im Druck.
- [14] B. E. Bursten, F. A. Cotton, J. C. Green, E. A. Seddon, G. G. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4579.
- [15] M. B. Hall, R. A. Koh, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 728; *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2104.
- [16] T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7543.
- [17] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, I. P. Rothwell, *Organometallics* 1 (1982) 251.
- [18] J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 386.
- [19] L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 335.
- [20] J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 136.
- [21] J. K. Kochi: *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York 1978.
- [22] C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.* 1 (1972) 337.
- [23] M. H. Chisholm, D. A. Haitko, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4046.
- [24] M. J. Chetcutti, M. H. Chisholm, K. Folting, D. A. Haitko, J. C. Huffman, J. Janos, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1163.
- [25] M. J. Chetcutti, M. H. Chisholm, H. T. Chiu, J. C. Huffman, *Polyhedron* 4 (1985) 1213.
- [26] M. H. Chisholm, M. W. Extine, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 782, 792.
- [27] M. J. Chetcutti, M. H. Chisholm, K. Folting, D. A. Haitko, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2138.
- [28] M. H. Chisholm, H. T. Chiu, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [29] M. H. Chisholm, H. T. Chiu, J. C. Huffman, *Polyhedron* 3 (1984) 759.
- [30] M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, W. G. Van Der Sluys, S. Russo, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5386.
- [31] M. J. Chetcutti, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, J. Janos, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4684.
- [32] M. H. Chisholm, W. G. Van Der Sluys, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [33] M. J. Chetcutti, M. H. Chisholm, H. T. Chiu, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1060.
- [34] M. H. Chisholm, H. T. Chiu, K. Folting, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4097.
- [35] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, R. J. Tatz, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1153.
- [36] M. H. Chisholm, C. C. Kirkpatrick, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 871.
- [37] T. P. Blatchford, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [38] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, A. L. Ratermann, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 4100.
- [39] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, J. J. Koh, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [40] M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *Chem. Soc. Rev.* 14 (1985) 69.
- [41] R. R. Schrock, M. L. Listemann, L. G. Sturges, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4291.
- [42] M. L. Listemann, R. R. Schrock, *Organometallics* 4 (1985) 74.
- [43] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, R. J. Tatz, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5385.
- [44] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, C. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [45] F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 89.
- [46] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [47] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, C. C. Kirkpatrick, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5967.
- [48] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, C. C. Kirkpatrick, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1021.
- [49] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, A. Fang, E. M. Kober, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 749.
- [50] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, E. M. Kober, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 241.
- [51] M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3683.
- [52] M. H. Chisholm, K. Folting, J. A. Heppert, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1234.
- [53] M. H. Chisholm, B. K. Conroy, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [54] M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 796.
- [55] M. H. Chisholm, N. S. Merchant, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [56] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, J. Leonelli, N. S. Merchant, C. A. Smith, L. C. E. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3722.
- [57] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, R. L. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7100.
- [58] M. H. Chisholm, D. L. Clark, J. C. Huffman, *Polyhedron* 4 (1985) 1203.
- [59] M. H. Chisholm, R. J. Errington, K. Folting, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2025.
- [60] M. H. Chisholm, D. L. Clark, J. C. Huffman, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [61] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* 76 (1964) 833.
- [62] L. J. Guggenberger, A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 2041.
- [63] P. C. Healy, D. L. Keppert, D. Taylor, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 646.
- [64] B. E. Bursten, M. H. Chisholm, D. L. Clark, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [65] R. J. Blau, M. H. Chisholm, K. Folting, R. J. Wang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1582.
- [66] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, J. J. Koh, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [67] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4389.
- [68] M. Akiyama, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, D. A. Haitko, D. Little, J. Leonelli, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 779.
- [69] T. P. Blatchford, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1295.
- [70] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 405.