

ANGEWANDTE CHEMIE

98. Jahrgang 1986

Heft 10

Seite 843-944

Computergraphische Methoden zur Untersuchung von Übergangsmetall-Clusterverbindungen**

Von Kim Henrick, Mary McPartlin* und Jill Morris

Mehrkerne Carbonylübergangsmetall-Verbindungen bieten sich als molekulare Modelle für das Studium von Reaktionen an, die bei katalytischen Prozessen an Metallocerflächen ablaufen. Viele Eigenschaften solcher Cluster-Verbindungen werden durch Art und Verteilung der Liganden bestimmt, welche die Oberfläche des zentralen Metall-Polyeders bedekken. Computererzeugte Abbildungen von Kalottenmodellen dieser kompliziert aufgebauten Moleküle liefern unmittelbar verständliche Informationen über spezielle Merkmale der Ligandenanordnung und führen in vielen Fällen zu Erkenntnissen, die anderweitig nur mit großem Aufwand zu erhalten sind.

1. Einleitung

Die Besonderheit von Übergangsmetall-Clusterverbindungen liegt in der zusätzlichen Dimension, die sie der Anorganischen Chemie dadurch eröffnen, daß sie mehrere aneinander gebundene Metallatome enthalten. Die Herausforderung solcher mehrkerniger Systeme zielt nicht nur auf die Erforschung von Reaktionen, die an einkernigen Verbindungen nicht möglich sind, sondern auch auf die Untersuchung der Frage, welche Geometrien das zentrale Metall-Polyeder annehmen kann und welcher Art die Bindung zu den Liganden ist. Die gegenwärtige rasche Expansion der Übergangsmetall-Clusterchemie stützt sich auf die erfolgreiche Zusammenarbeit zwischen Präparativer und Kristallographischer Chemie: Eine Röntgen-Strukturanalyse ist in den meisten Fällen eine notwendige Voraussetzung für die vollständige Aufklärung der Struktur einer

neuen Clusterverbindung; durch röntgenographische Methoden ließen sich bisher diskrete Moleküle mit bis zu 44 Metallatomen^[1] charakterisieren. Die strukturellen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen werden weitgehend durch Art und Anordnung der Liganden an der Cluster-Oberfläche bestimmt^[2,3]. So scheinen z. B. die Liganden eine wichtige Rolle bei der Entscheidung zu spielen, welche von mehreren möglichen Geometrien des Metall-Polyeders bei gegebener Zahl von Gerüst-Elektronen realisiert wird^[4,5]. Graphische Darstellungen von Kalottenmodellen, welche mit modernen computergraphischen Methoden erzeugt werden können, haben sich als wertvolles Hilfsmittel bei der Untersuchung solcher Effekte erwiesen. Neben der Carbonyl-Gruppe sind vor allem zwei Liganden von besonderer Bedeutung und auch umfassend untersucht worden: die einatomigen Wasserstoff- und Kohlenstoff-Donorliganden (Hydrido- bzw. Carbido-Liganden). Beide können sehr unterschiedlich koordiniert sein^[6-9]. Ein Großteil des aktuellen Interesses an diesen Liganden fußt auf der Annahme, daß die Bildung isolierter Wasserstoff- und Kohlenstoffatome auf Metallocerflächen ein wichtiger Schritt bei vielen katalytischen Prozessen ist.

[*] Dr. M. McPartlin, Dr. K. Henrick, J. Morris
School of Chemistry, The Polytechnic of North London
London N7 8DB (England)

[**] Alle Abbildungen dieses Beitrags wurden vom Computer erzeugt und direkt vom Bildschirm abphotographiert. Farb-Code: H (weiß), C (hellblau), N (dunkelblau), O (rot), I (grün), alle Metalle (gelb).

2. Hydrido-Cluster

Die Wechselwirkung von Wasserstoff und Übergangsmetallen spielt bei der heterogenen Katalyse eine grundlegende Rolle. Mehrkernige Carbonylübergangsmetall-Verbindungen sind die besten bekannten molekularen Analoga für Metalloberflächen; die Untersuchung der Koordination von Wasserstoffatomen an solche Komplexe kann daher Beiträge zur Erklärung entsprechender Reaktionen an Metalloberflächen liefern. Allerdings ist die Lokalisierung von Hydrido-Liganden in Übergangsmetall-Komplexen durch Röntgen-Strukturanalyse problematisch: Die Anwesenheit von Metallatomen hoher Ordnungs- und damit hoher Elektronenzahl erschwert das Auffinden der elektronenarmen Wasserstoffatome in einer Fourier-Synthese beträchtlich. Tatsächlich gelingt es auch mit modernsten Verfahren nur selten, Hydrido-Liganden direkt durch Röntgen-Methoden in einem großen Übergangsmetall-Cluster dingfest zu machen^[9].

Die ideale Methode zur direkten Lokalisierung von Wasserstoffatomen ist die Neutronenbeugung. Sie verlangt jedoch eine experimentelle Ausrüstung, die nicht überall vorhanden ist; ein ebenso schwerwiegender Nachteil besteht darin, daß ziemlich große Kristalle benötigt werden. Somit werden Hydrido-Liganden in mehrkernigen Komplexen meist mit indirekten Methoden lokalisiert, das heißt, in der Regel wird die Koordinationsstelle eines Hydrido-Liganden aus den sichtbaren Auswirkungen seiner sterischen Wechselwirkung mit den umgebenden Carbonyl-Liganden abgeleitet. Die zusätzlichen Informationen, die eine Neutronenbeugungsanalyse liefern kann (z. B. genaue M-H-Abstände), reichen in den meisten Fällen nicht aus, um den Mehraufwand an Zeit und Kosten zu rechtfertigen. Wir haben nun die Computergraphik als indirekte Methode angewendet, um routinemäßig die Position von Hydrido-Liganden auf der Grundlage von röntgenographisch gewonnenen Strukturdaten zu bestimmen. Diese einfache Methode führt unserer Erfahrung nach ausnahmslos zu eindeutigen Ergebnissen.

2.1. Konventionelle indirekte Methoden zur Lokalisierung von Hydrido-Liganden

In früheren Arbeiten haben wir mehrfach von den indirekten Methoden der Wasserstoff-Lokalisierung Gebrauch gemacht, wie sie erstmals von *Owsten* et al.^[10] bei einkernigen Spezies und von *Churchill* et al.^[11] bei Cluster-Verbindungen angewendet wurden. Beispielsweise konnten wir für das Monoanion $[\text{HOs}_6(\text{CO})_{18}]^{\ominus}$ die μ_3 -Position des Hydrido-Liganden (Dreifach-Brücke über Os1, Os2 und Os3) leicht anhand des – am Kugel-Stab-Modell zu erkennenden – charakteristischen Wegdrängens von benachbarten CO-Liganden und einer Verlängerung der entsprechenden Os-Os-Bindungen ableiten (Abb. 1a)^[12]. Sehr ähnliche Effekte waren zuvor von *Churchill* et al. in der Umgebung der μ_3 -Positionen im Dihydrid $[\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]$ (Abb. 1b) beobachtet worden. Die Hydrido-Liganden überbrücken dort zwei gegenüberliegende Flächen des Ru₆-Oktaeders^[11].

Inzwischen entwickelte *Orpen* eine „halbquantitative“ Methode zur indirekten Lokalisierung von Wasserstoffatomen, die sich auf die Berechnung angrenzender potentieller

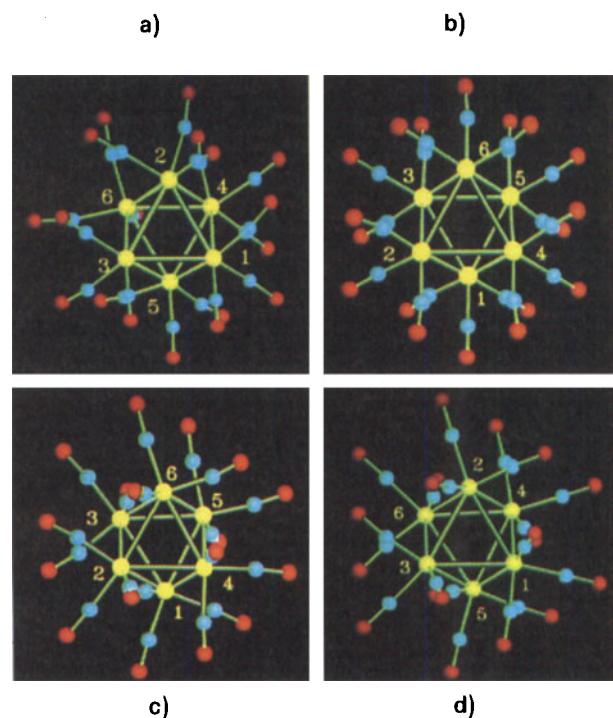


Abb. 1. Anordnung der Carbonyl-Liganden in sechsatomigen Clustern mit und ohne Hydrido-Liganden. Dargestellt sind Kugel-Stab-Modelle, die auf der Grundlage von Röntgen-Daten berechnet wurden. a) $[\text{HOs}_6(\text{CO})_{18}]^{\ominus}$, Blick auf die μ_3 -H-Position; b) $[\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]$, Blick auf eine der beiden μ_3 -H-Positionen; c) $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^{\ominus}$ mit interstitiellem Hydrido-Liganden; d) $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$.

Energien für mehrere mögliche Wasserstoff-Positionen stützt. Dieses Verfahren ist für symmetrisch gebundene Hydrido-Liganden sehr nützlich. Für einen weiten Bereich von Cluster-Geometrien stimmen die damit berechneten Wasserstoff-Koordinaten gut mit entsprechenden, aus Neutronenbeugungsdaten erhaltenen Werten überein^[13].

Die Verlässlichkeit qualitativer indirekter Methoden wird durch die Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalyse des $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^{\oplus}$ -Salzes von $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^{\ominus}$ illustriert (Abb. 1c)^[14]. Anders als bei dem analogen Osmium-Monohydrid $[\text{HOs}_6(\text{CO})_{18}]^{\ominus}$ (Abb. 1a) und dem entsprechenden Ruthenium-Dihydrid $[\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]$ (Abb. 1b) wurden hier keine Bindungsverlängerungen und kein Wegdrängen von CO-Liganden beobachtet. Die Struktur stimmt vielmehr fast völlig mit derjenigen des Dianions $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ überein (Abb. 1d)^[12], das naturgemäß frei von Verzerrungen ist, die auf die Existenz eines Hydrido-Liganden hindeuten würden. Wir schlossen daraus, daß es sich bei $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^{\ominus}$ um das erste Beispiel eines interstitiellen (innerhalb des Metall-Polyeders befindlichen) Hydrido-Liganden in einem Carbonyl-Cluster handelt^[14]. Diese Anschauung wurde später stark angezweifelt^[15], hauptsächlich, weil die ¹H-NMR-Daten eher mit der direkten „Koordination“ von Wasserstoff an eine CO-Gruppe zu einer Art von Formyl-Liganden vereinbar schienen. Eine Neutronenbeugungsanalyse des $[\text{Ph}_4\text{As}]^{\oplus}$ -Salzes bestätigte jedoch unsere Auffassung: Der Hydrido-Ligand befindet sich tatsächlich im Zentrum des Ru₆-Oktaeders^[16]. Die Entstehung solcher Kontroversen ließe sich natürlich vermeiden, wenn es ein einfaches Verfahren gäbe, welches die von einem Hydrido-Liganden hervorgerufenen sterischen Effekte eindeutig zu veranschaulichen vermag.

2.2. Computergraphische Methoden zur Lokalisierung von Hydrido-Liganden

Computererzeugte Abbildungen von Kalottenmodellen der Cluster-Moleküle erwiesen sich als ideal, um Hydrido-Liganden in Übergangsmetall-Clusterverbindungen zu lokalisieren. Wir benutzen ein vielseitiges Programm von Keller^[17], welches unter anderem graphische Darstellungen von Kalottenmodellen auf der Grundlage von röntgenstrukturanalytisch gewonnenen Atomkoordinaten berechnen kann. Die gezeichneten Modelle wirken, nicht zuletzt wegen der Berücksichtigung von Schattenwurf, vergleichsweise plastisch und real. Die Atome werden dabei als Kugeln dargestellt, deren Radien den atomaren van-der-Waals-Radien entsprechen („van-der-Waals-Kugeln“). Bei Verwendung der vom Programm eingesetzten Standardradien verdeckten die Metallatome, welche ja für die Suche nach sterischen Ligand-Ligand-Effekten keine Rolle spielen, teilweise die Atome der Liganden; entsprechend war es schwer zu entscheiden, ob die Liganden einander berührten oder nicht. Die Abwandlung der Modelle dahingehend, daß Ruthenium- und Osmiumatomen Kugeln mit Radien von 1.45 Å, entsprechend den Kovalenzradien, zugeordnet wurden („Kovalenzkugeln“), führte hingegen zu einer klaren Darstellung von Ligand-Ligand-Kontakten. Derart modifiziert erwiesen sich die Kalottenmodelle als wertvolles Werkzeug für die rasche Lokalisierung von Hydrido-Liganden auch in schwierigen Fällen.

Die Technik soll zuerst am Beispiel einiger gut bekannter Cluster-Moleküle demonstriert werden, für welche die Wasserstoff-Koordination zweifelsfrei ermittelt ist. So ist im Kalottenmodell des wasserstofffreien Dianions $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ (Abb. 2d) eine symmetrische Verteilung der die Carbonyl-Gruppen darstellenden van-der-Waals-Kugeln zu beobachten. Diese Gruppen bedecken, einander eben berührend, die Oberfläche des Metallatom-Clusters fast vollständig, so daß die Kovalenzkugeln der Metallatome im Zentrum nahezu unsichtbar bleiben.

Im Gegensatz dazu zeigt ein Blick auf die Hydrido-verbrückte, durch Os1, Os2 und Os3 gebildete Fläche des Monoanions $[\text{HOs}_6(\text{CO})_{18}]^{\ominus}$ (Abb. 2a) deutlich ein Loch in der Carbonylhülle, durch welches die drei von der Verbrückung betroffenen Osmiumatome leicht zu erkennen sind. Wird dieses Moleküllmodell aus einer beliebigen anderen Richtung betrachtet, so ist nichts als die dicht gepackte Anordnung der CO-Liganden zu sehen, das heißt, die darunterliegenden Metallatome werden vollständig verdeckt. Blickt man auf eine der Hydrido-überbrückten Clusterflächen des Dihydrids $[\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]$ (Ru2, Ru4, Ru6, Abb. 2b), so bietet sich ein ähnliches Bild wie bei $[\text{HOs}_6(\text{CO})_{18}]^{\ominus}$; das Loch in der CO-Hülle, durch welches die drei verbrückten Rutheniumatome zu sehen sind, ist allerdings symmetrischer. Die Modelle dieser beiden Hydride zeigen auch, daß durch das vom Hydrido-Liganden verursachte Wegdrängen der CO-Liganden merkliche sterische Wechselwirkungen zwischen den angrenzenden Kohlenstoffatomen erzeugt werden: Ihre van-der-Waals-Kugeln durchdringen sich in größerem Maße, als dies bei $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ der Fall ist. Für das analoge Ruthenium-Monohydrid $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^{\ominus}$ hingegen läßt sich Vergleichbares nicht beobachten; Abbildung 2c zeigt seine Struktur projiziert längs der C_3 -Achse auf die durch Ru2, Ru4 und

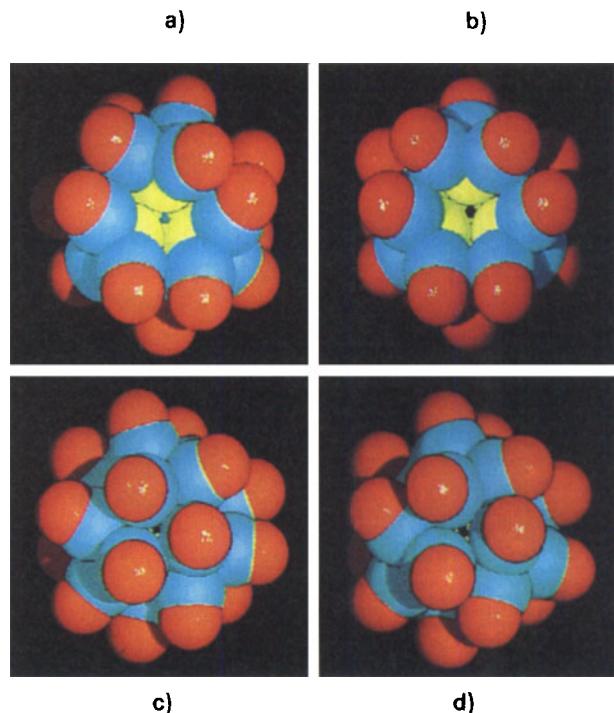


Abb. 2. Anordnung der Carbonyl-Liganden in den gleichen sechsatomigen Clustern wie in Abb. 1. Dargestellt sind berechnete Kalottenmodelle. Die van-der-Waals-Kugeln der Carbonyl-Kohlenstoffatome (hellblau) erscheinen dichtgepackt mit Ausnahme der deutlichen Lücken an den Positionen der Hydrido-Liganden. Durch diese Lücken sind jeweils Teile des aus den Metall-Kovalenzkugeln (gelb) gebildeten M_6 -Oktaeders zu sehen. a) $[\text{HOs}_6(\text{CO})_{18}]^{\ominus}$, Blick auf die μ_3 -H-Position; b) $[\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]$, Blick auf eine der beiden μ_3 -H-Positionen; c) $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^{\ominus}$ mit interstitiellem Hydrido-Liganden; d) $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$.

Ru6 gebildete Fläche. Die Carbonyl-Liganden sind wieder in Berührungskontakt und bilden eine ähnliche Anordnung wie im Dianion $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$; aus welcher Richtung man auch das Modell betrachtet, es gibt keine Anzeichen für ein Loch in der Carbonylhülle, und die Kovalenzkugeln der Rutheniumatome bleiben fast vollständig verborgen. Demnach befindet sich der Hydrido-Ligand nicht an der Oberfläche des Clusters. Wäre diese Art von Modell zur Zeit der ursprünglichen Strukturanalyse von $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^{\ominus}$ benutzt worden – die interstitielle Natur des Hydrido-Liganden, das heißt, seine Lokalisierung im Zentrum des Ru6-Oktaeders, wäre wahrscheinlich unumstritten gewesen.

Für die erste Anwendung der computergraphischen Methode auf die *Lokalisierung* eines Hydrido-Liganden in einem Cluster wurde das neutrale Iodo-Derivat $[\text{HOs}_8(\text{CO})_{22}\text{I}]$ gewählt, bei dem andere Methoden versagt hatten. Konventionelle indirekte Methoden, nämlich die Interpretation des in Abbildung 3a und 3b gezeigten Kugel-Stab-Modells, hatten zuvor schon die rasche Ermittlung der Position des μ_2 -Hydrido-Liganden im Monoanion $[\text{HOs}_8(\text{CO})_{22}]^{\ominus}$ ermöglicht^[18, 19]. Die Carbonyl-Liganden scheinen dort von der Os7-Os8-Bindung weggedrängt zu werden, ein Hinweis darauf, daß diese Bindung durch den Hydrido-Liganden überbrückt wird. Im Gegensatz dazu hat die neutrale Verbindung $[\text{HOs}_8(\text{CO})_{22}\text{I}]$, welche durch Reaktion des Monoanions mit Iod erhalten wird, die in Abbildung 3c gezeigte komplizierte Anordnung von Metall- und Ligandenatomen, welche es sehr schwer machte, die normalen Kriterien des Wegdrängens von Liganden zur Lokalisierung des Hydrido-Liganden anzuwenden^[20].

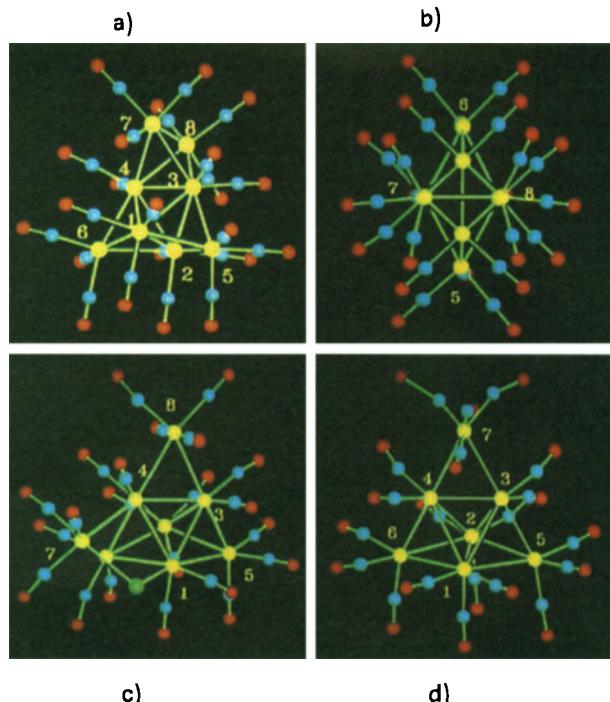


Abb. 3. Kugel-Stab-Modelle einiger großer Hydridoosmium-Cluster, die auf der Grundlage von Röntgen-Daten berechnet wurden. a), b) $[\text{HOs}_8(\text{CO})_{22}]^\ominus$, Blick „von der Seite“ bzw. auf die μ_2 -H-Position; c) $[\text{HOs}_8(\text{CO})_{22}]^\text{I}$, Blick auf die μ_3 -H-Position; d) $[\text{H}_2\text{Os}_7(\text{CO})_{20}]$, Blick auf eine der beiden μ_3 -H-Positionen.

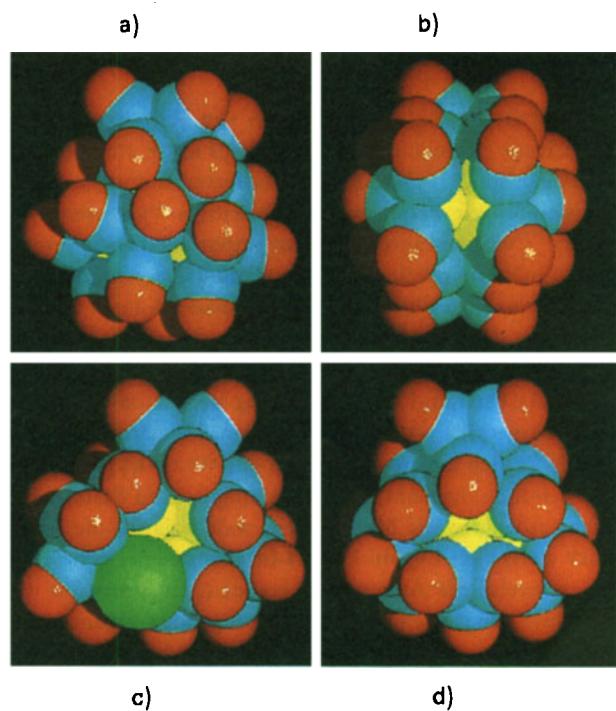


Abb. 4. Anordnung der Oberflächen-Liganden (mit Ausnahme von Wasserstoff) in den gleichen großen Hydridoosmium-Clustern wie in Abb. 3. Dargestellt sind berechnete Kalottenmodelle. Für die Ligandenatome (Iod: grün) werden van-der-Waals-Kugeln verwendet, für die darunterliegenden Osmiumatome (gelb) Kovalenzkugeln. a), b) $[\text{HOs}_8(\text{CO})_{22}]^\ominus$, Blick „von der Seite“ bzw. auf die μ_2 -H-Position; c) $[\text{HOs}_8(\text{CO})_{22}]^\text{I}$, Blick auf die μ_3 -H-Position; d) $[\text{H}_2\text{Os}_7(\text{CO})_{20}]$, Blick auf eine der beiden μ_3 -H-Positionen.

Weiterhin lieferten weder die Bindungslängen noch Berechnungen der potentiellen Energie nach *Orpen* brauchbare Hinweise. In dem von *Holden* et al. untersuchten Dihydrid $[\text{H}_2\text{Os}_7(\text{CO})_{20}]$ (Abb. 3d) waren vergleichbare Schwierigkeiten beim Versuch der Lokalisierung der beiden Hydrido-Liganden aufgetreten^[21]. Die Betrachtung computerberechneter Kalottenmodelle ermöglichte in den drei Fällen eine einfache Lokalisierung dieser Liganden.

Das berechnete Kalottenmodell des Monoanions $[\text{HOs}_8(\text{CO})_{22}]^\ominus$ (Abb. 4a, b) zeigt nur ein Loch in der Ligandenhülle in symmetrischer Position über den Atomen Os7 und Os8, eben an der Stelle, an der die μ_2 -Hydrido-Brücke zuvor schon postuliert worden war (Abb. 4b). Aus allen anderen Richtungen sieht man die Carbonyl-Liganden in engem Kontakt, und die darunterliegenden Osmiumatome werden vollständig verdeckt; als Beispiel möge Abbildung 4a dienen. Die Interpretation des Kalottenmodells des neutralen Hydrids $[\text{HOs}_8(\text{CO})_{22}]^\text{I}$ war gleichermaßen unzweideutig; es existiert genau eine Lücke in der Ligandenhülle (Abb. 4c)^[19]. Durch diese Lücke sind die Kovalenzkugeln dreier Osmiumatome sichtbar. Es ist klar, daß der Hydrido-Ligand diese drei Atome, Os1, Os3 und Os4, verbrückt. Die sichtbaren Flächen der drei Osmiumkugeln sind in diesem Falle unterschiedlich groß (anders als bei den μ_3 -verbrückten Metallatomen in $[\text{HOs}_6(\text{CO})_{18}]^\ominus$ und $[\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]$), so daß geschlossen werden kann, daß der Hydrido-Ligand in $[\text{HOs}_8(\text{CO})_{22}]^\text{I}$ nicht symmetrisch an die drei Osmiumatome gebunden ist. Sehr ähnliche Ergebnisse erhielten wir für das Dihydrid $[\text{H}_2\text{Os}_7(\text{CO})_{20}]$. Hier tritt je eine Lücke in der Carbonyl-Hülle an zwei äquivalenten gegenüberliegenden Dreiecksflächen des

Clusters auf (Os1, Os3, Os4 und Os2, Os3, Os4). Der Blick auf eine dieser Hydrid-überbrückten Flächen (Os2, Os3, Os4) ist in Abbildung 4d dargestellt. Wie beim Monohydrid $[\text{HOs}_8(\text{CO})_{22}]^\text{I}$ ist für beide Hydrido-Liganden offensichtlich die ungewöhnliche unsymmetrische μ_3 -Koordination realisiert.

Durch die Unsymmetrie der Wasserstoff-Koordination bei $[\text{HOs}_8(\text{CO})_{22}]^\text{I}$ und $[\text{H}_2\text{Os}_7(\text{CO})_{20}]$ und den Befund, daß die betroffenen Os-Os-Bindungen nicht verlängert, sondern im Gegenteil bei beiden Strukturen relativ kurz sind, läßt sich erklären, warum die Wasserstoff-Positionen hier weder mit den normalen qualitativen indirekten Methoden noch durch das Verfahren von *Orpen* bestimmt werden konnten, welches symmetrische Bindung der Hydrido-Liganden voraussetzt.

2.3. Computererzeugte Kalottenmodelle von Verbindungen mit direkt lokalisierten Hydrido-Liganden

Bei der Röntgen-Strukturanalyse^[22] des Carbido(hydrido)nitrosyl-Clusters $[\text{HRu}_6\text{C}(\text{CO})_{15}(\text{NO})]$ ließ sich der Hydrido-Ligand direkt lokalisieren. Damit bot sich die Gelegenheit für einen Vergleich mit den an computererzeugten Kalottenmodellen erhaltenen Ergebnissen.

Die Position des Hydrido-Liganden ließ sich aus dem Kugel-Stab-Modell (Abb. 5a) nicht ohne weiteres ableiten; das Kalottenmodell zeigte hingegen eine einzige Lücke in der dicht gepackten Ligandenhülle (Abb. 5b). Diese Lücke, oberhalb der durch Ru1, Ru2 und Ru3 gebildeten Clusterfläche, erschien zu unsymmetrisch für die Zuordnung eines μ_3 -Liganden; es wurde daher angenommen, daß das Was-

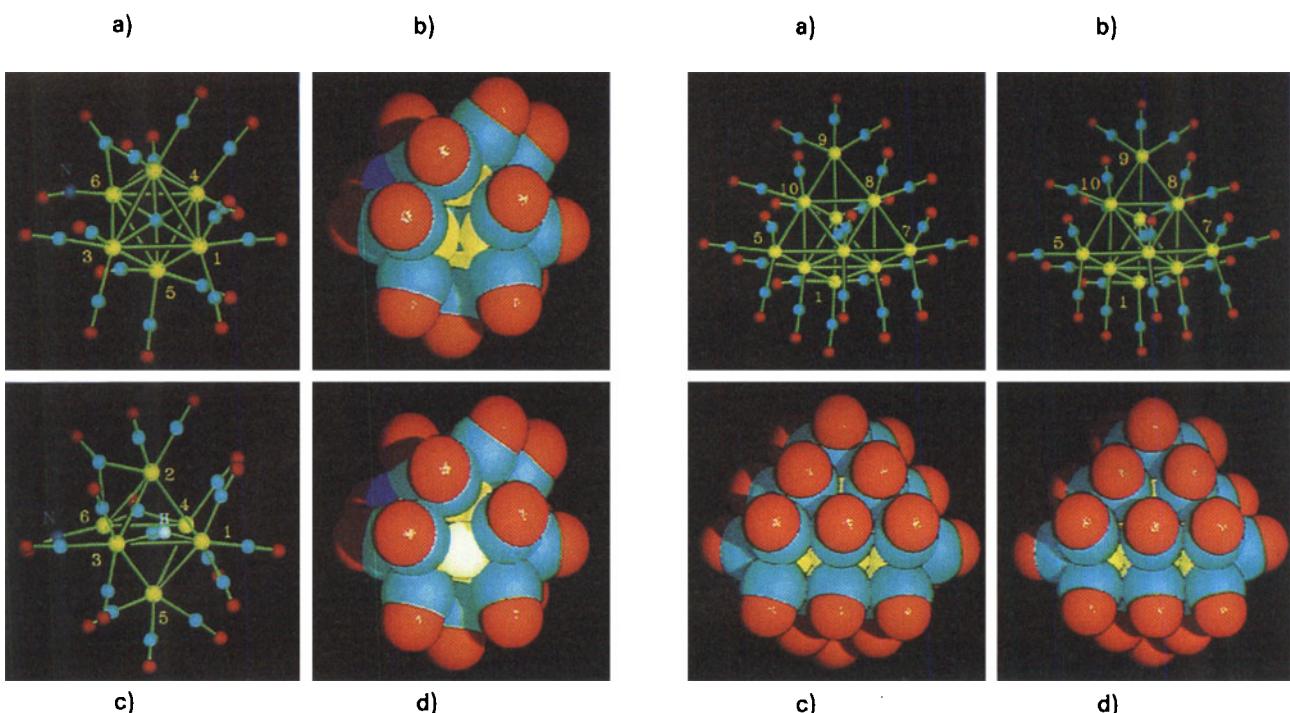


Abb. 5. Vergleich von Kugel-Stab- und Kalottenmodellen zur Veranschaulichung der Anordnung von Liganden auf Cluster-Oberflächen. Als Beispiel wurde der Carbido(hydrido)nitrosyl-Cluster $[\text{HRu}_4\text{C}(\text{CO})_{15}(\text{NO})]$ gewählt, bei dem die Position des Hydrido-Liganden direkt aus Röntgen-Daten ermittelt werden konnte. a) Kugel-Stab-Modell ohne Berücksichtigung des Hydrido-Liganden berechnet; b) Kalottenmodell; die Metallatome sind durch die leere Koordinationsstelle für den Hydrido-Liganden zu sehen; c) Kugel-Stab-Modell mit Hydrido-Ligand; d) Kalottenmodell mit der van-der-Waals-Kugel des Hydrido-Liganden (weiß).

serstoffatom als μ_2 -Brücke die Ru1-Ru3-Bindung überspannt, wobei es allerdings merklich in Richtung Ru2 verschoben ist. – Nach vollständiger röntgenstrukturanalytischer Verfeinerung zeigte das höchste Maximum (ca. $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$) der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese schließlich die Lage des Hydrido-Liganden an: Diese entspricht tatsächlich der Vorhersage anhand des vom Computer gezeichneten Kalottenmodells. Nach Aufnahme des Hydrido-Liganden in das Kalottenmodell (Abb. 5d) wird ersichtlich, daß er exakt in die Lücke in der Ligandenhülle (Abb. 5b) paßt. In Abbildung 5c ist der Hydrido-Ligand an korrekter Stelle im Kugel-Stab-Modell des Clusters wiedergegeben.

2.4. Große Hydrido-Cluster

Mit zunehmender Cluster-Größe nimmt das Verhältnis der Oberfläche zur Zahl der Metallatome ab; dies führt zu einer wachsenden Überfüllung der äußeren Ligandensphäre, so daß interstitielle Liganden an Bedeutung gewinnen. Seit der Entdeckung des ersten interstitiellen, *oktaedrisch* koordinierten Hydrido-Liganden^[14] wurden die Strukturen einer Reihe von „großen“ (vielkernigen) Cluster-Verbindungen mit Liganden dieses Typs charakterisiert^[3, 23]. Die Existenz von interstitiellen, *tetraedrisch* koordinierten Hydrido-Liganden wurde wegen des Platzmangels in einer Tetraederlücke als unwahrscheinlich erachtet, allerdings mit Ausnahme von Clustern aus relativ großen Metallatomen^[19]. Tatsächlich legt die Anwendung der computergraphischen Methode auf einige Carbido(hydrido)decaosmium-Verbindungen nahe, daß hier interstitielle Hydrido-Li-

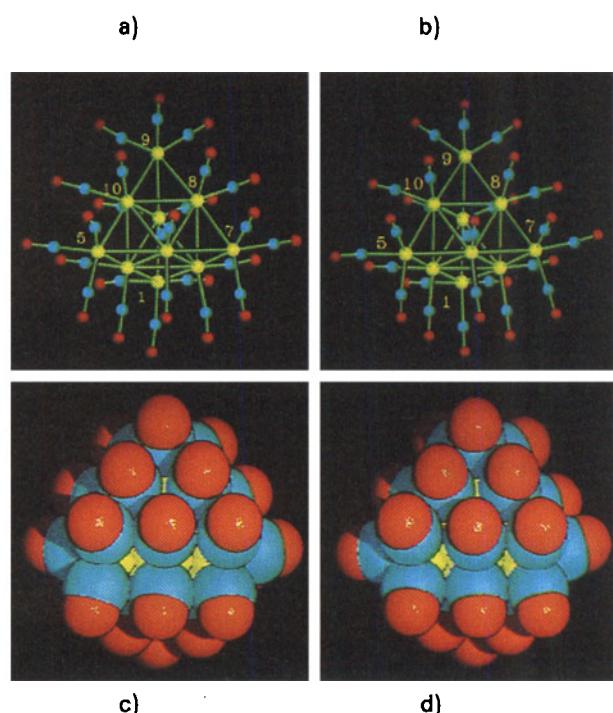


Abb. 6. Vergleich der nahezu übereinstimmenden Strukturen des Dianions $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ und des Hydrido-Monoanions $[\text{HOs}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{\ominus}$ zur Ver- deutlichung der Hypothese, daß der Hydrido-Ligand des Monoanions sich nicht an der Cluster-Oberfläche befindet, sondern daß es sich hier um einen tetraedrisch koordinierten interstitiellen Hydrido-Liganden in einem Cluster-Molekül handelt. a), c) Kugel-Stab- bzw. Kalottenmodell von $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$; b), d) Kugel-Stab- bzw. Kalottenmodell von $[\text{HOs}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{\ominus}$.

ganden mit tetraedrischer M_4 -Umgebung auftreten. Für das Dianion $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ (Abb. 6a) zeigt die Röntgen-Strukturanalyse, daß die CO-Liganden symmetrisch auf dem großen tetraedrischen Os_{10} -Cluster angeordnet sind: Je sechs Carbonyl-Gruppen stehen näherungsweise senkrecht auf seinen vier Außenflächen^[24]; dieser Os_{10} -Cluster läßt sich im übrigen als kleiner Ausschnitt aus einer kubisch dichten Packung von Atomen auffassen, wie sie in manchen Metallen gefunden wird.

Das Monohydrido-Derivat $[\text{HOs}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{\ominus}$ zeigt nun fast die gleiche Ligandenverteilung; ein Wegdrängen von Carbonyl-Gruppen, wie es bei Anwesenheit von Hydrido-Liganden auf der Oberfläche zu erwarten ist, wird nicht beobachtet (Abb. 6b). Die einzige Oktaederlücke innerhalb des Metall-Clusters ist vom Carbido-Liganden besetzt. Diese Indizien zusammen mit der geringen Aufweitung eines der vier äußeren Os_4 -Tetraeder führen uns zu dem Schluß, daß hier ein interstitieller, tetraedrisch von Metallatomen umgebener Hydrido-Ligand vorliegt^[25]. Die Kalottenmodelle des Dianions und des Monohydrids sind zum Vergleich in Abbildung 6c bzw. 6d gezeigt. Auf allen Flächen und Kanten der Os_{10} -Tetraeder sind die Carbonyl-Kohlenstoffatome dicht gepackt und berühren einander. Aus jeder Blickrichtung zeigen die beiden Kalottenmodelle eine bemerkenswerte Ähnlichkeit und erhärten so die Vorstellung, daß es keinen geeigneten Platz zur Aufnahme eines Hydrido-Liganden auf der Oberfläche des $[\text{HOs}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{\ominus}$ -Moleküls gibt. Dies war demnach das erste Beispiel für einen tetraedrisch von Metallatomen umgebenen Hydrido-Liganden in einem Cluster-Molekül (in Metallen sind solche tetraedrisch koordinierten Wasser-

stoffatome wohlbekannt). Neuere röntgenstrukturanalytische Ergebnisse weisen darauf hin, daß interstitielle, tetraedrisch koordinierte Hydrido-Liganden auch in der Decaosmium-Verbindung $[H_4Os_{10}(CO)_{24}]^{2\ominus}$ ^[26] vorkommen, die keinen Carbido-Liganden enthält; die Abwesenheit von Hydrido-Liganden an der Oberfläche geht hier ebenfalls aus der dichten Packung der Carbonyl-Gruppen im Kalottenmodell hervor. Es war sehr schwer, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle dieser vielkernigen Hydrido-Cluster zu züchten, und bisher hat es sich als unmöglich erwiesen, die für eine Neutronenbeugungsanalyse nötigen größeren Kristalle zu erhalten. Dementsprechend liefert die Computergraphik bis dato den überzeugendsten Hinweis für das Vorliegen interstitieller Wasserstoffatome in diesen Verbindungen.

3. Carbidoübergangsmetall-Cluster

Großes Interesse besteht auch an der Chemie der Carbido(carbonyl)übergangsmetall-Cluster, weil weitgehend angenommen wird, daß ein wichtiger Schritt in der Fischer-Tropsch-Synthese (Reduktion von CO mit H_2 unter Bildung von Kohlenwasserstoffen) die Entstehung von Carbido-Spezies auf der Oberfläche von Metall-Katalysatoren ist^[6,7]. Untersuchungen der Reaktivität von Carbido-Liganden in Cluster-Verbindungen ermöglichen somit Einsichten in entsprechende Vorgänge an Metall-Oberflächen.

3.1. Cluster mit μ_5 -Carbido-Liganden

Die erste Carbido(carbonyl)übergangsmetall-Clusterverbindung, $[Fe_5(\mu_5-C)(CO)_{15}]$, wurde 1962 beschrieben^[27]; seither wurde eine große Zahl verwandter Verbindungen entdeckt, in denen der Carbido-Ligand sehr unterschiedlich koordiniert ist. Viele Komplexe enthalten den Carbido-Liganden an der Cluster-Oberfläche in „semi-interstitieller“ Position. In der Reihe $[M_5C(CO)_{15}]$ beispielsweise ($M = Fe, Ru, Os$)^[27-30] sind die Carbido-Liganden fünffach koordiniert und liegen nur wenig unterhalb der Basis der quadratischen M_5 -Pyramide. In Abbildung 7a und 7b ist dies für $[Os_5C(CO)_{15}]$ veranschaulicht^[29].

Die Reaktionen der fünfkernigen Carbidoruthenium- und -osmium-Verbindungen wurden intensiv von *Lewis, Johnson et al.* untersucht^[7]. Sie fanden, daß der semi-interstitielle Carbido-Ligand dem Metallatomgerüst außergewöhnliche Stabilität verleiht. Obwohl die Metall-Metall-Bindungen leicht geöffnet werden, bleiben offenbar bei allen Reaktionen die Metall-C_{Carbido}-Bindungen erhalten, und jedwede Umlagerung der Metallatome geschieht durch bloßes Herumschwenken um das Carbido-Kohlenstoffatom. Bemerkenswert ist, daß sich keine Hinweise auf direkte Reaktionen dieses Kohlenstoffatoms fanden.

MO-Rechnungen an $[Fe_5(\mu_5-C)(CO)_{15}]$, über die kürzlich berichtet wurde^[31], weisen darauf hin, daß hier die Einbeziehung des einsamen Elektronenpaares am Kohlenstoffatom in die Wechselwirkung mit den basalen Metallatomen zur Reaktionsträgheit des Carbido-Liganden beiträgt. Während man einerseits annimmt, daß nichtbindende Wechselwirkungen von Carbido-Liganden in Clustern eine Rolle bei der Festlegung von Reaktionswegen spielen – diese Wechselwirkungen werden derzeit durch interaktive

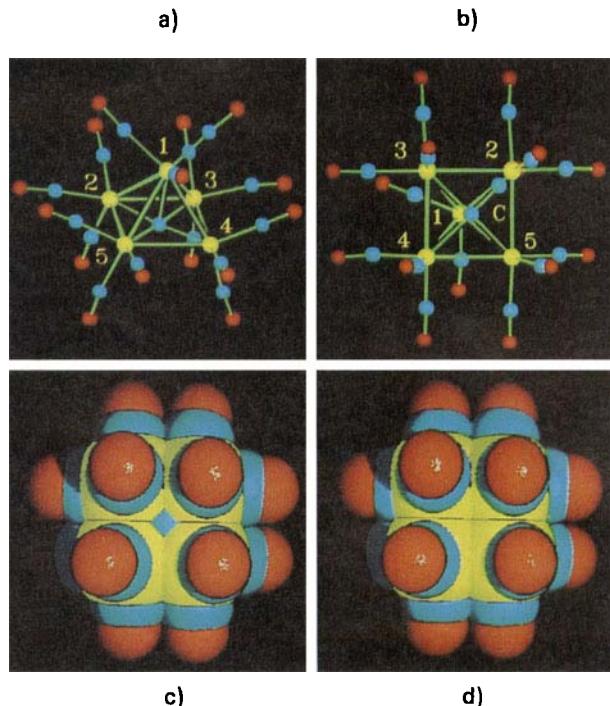


Abb. 7. Vergleich von Kugel-Stab- und Kalottenmodellen des Carbido-Clusters $[Os_5(\mu_5-C)(CO)_{15}]$. Im Kugel-Stab-Modell erscheint der Carbido-Ligand leicht zugänglich; das Kalottenmodell zeigt aber, daß seine Kovalenzkugel vollständig von den van-der-Waals-Kugeln der vier basalen Osmiumatome umhüllt wird. a), b) Kugel-Stab-Modell, Seitenansicht bzw. Blick von unten auf die quadratische Basis; c), d) Kalottenmodell, Blick von unten auf die quadratische Basis; der μ_5 -Carbido-Ligand ist durch eine van-der-Waals-Kugel (kleines Viereck) bzw. eine Kovalenzkugel (nicht sichtbar) repräsentiert.

Molekülgraphik^[32] untersucht –, ist es andererseits allgemein akzeptiert, daß die Carbido-Liganden in Fünfkernclustern sich an völlig exponierter Stelle befinden und daß keine sterischen Hürden für irgendwelche Reaktionen mit diesen Liganden existieren^[6,7,31]. Diese letzgenannte Annahme ließ sich durch Computergraphiken von Kalottenmodellen der $[M_5(\mu_5-C)(CO)_{15}]$ -Moleküle widerlegen; die Modelle verdeutlichen, daß der Carbido-Ligand nicht in dem Maße zugänglich ist, wie es die Kugel-Stab-Modelle suggerierten. Die Ursache hierfür liegt allerdings nicht in den sterischen Ansprüchen der Liganden: So zeigt das Kalottenmodell von $[Os_5(\mu_5-C)(CO)_{15}]$ (Abb. 7c) beim Blick auf die quadratische Basis des Clusters, daß die van-der-Waals-Kugel des Carbido-Liganden fast vollständig in denen der vier Osmiumatome untergeht. Bedenkt man nun, daß es hier um die Möglichkeit der Bindungsbildung am μ_5 -Kohlenstoffatom geht, dann ist es vielleicht sinnvoller, dieses Atom durch seine Kovalenzkugel (mit Radius $r=0.77$ Å) darzustellen. Tut man dies, so verschwindet die Kovalenzkugel *vollständig* innerhalb der van-der-Waals-Kugeln der Metallatome (Abb. 7d). Entsprechend würde jedes angreifende Agens, welches sich dem Kohlenstoffatom bis auf Bindungsdistanz nähern möchte, von den Metallatomen zurückgestoßen. Demnach muß neben der stabilen Bindung zwischen Carbido-Ligand und Metallgerüst, die aus MO-Berechnungen hervorgeht^[31], auch die Kinetik einen bedeutenden Beitrag zur Stabilisierung dieses Liganden liefern^[33]. Für eine Gruppe, welche beim Angriff zunächst eine bindende Wechselwirkung mit einem Metallatom eingehen würde, wäre der Reaktionsweg energetisch günstiger. Bezeichnenderweise wurde eine Bin-

dungsbildung mit dem Kohlenstoffatom bisher auch nur in dem speziellen Fall beobachtet, in welchem ein sechstes Metallatom sich an die vier basalen Metallatome von $[M_5C(CO)_{15}]$ ($M = Ru, Os$) zu einem oktaedrischen Cluster anlagert^[7].

3.2. Cluster mit μ_4 -Carbido-Liganden

Die ersten Beispiele für einen vierfach koordinierten Carbido-Liganden wurden in den vierkernigen Clustern $[HFe_4(\mu_4-C)(CO)_{12}]^{\ominus}$ ^[34, 35] und $[Fe_4(\mu_4-C)(CO)_{12}]^{2\ominus}$ ^[34, 36] beobachtet. Bei der „Schmetterlingsstruktur“ des Fe_4 -Polyeders in $[HFe_4(\mu_4-C)(CO)_{12}]^{\ominus}$ (Abb. 8a) ist der μ_4 -Carbido-Ligand stärker exponiert als bei jeder anderen denkbaren μ_4 -Geometrie, z. B. bei der kürzlich für $[Re_4(\mu_4-C)(CO)_{12}]^{\ominus}$ ^[37] beschriebenen verzerrt quadratisch-planaren Geometrie. Die Protonierung von $[HFe_4(\mu_4-C)(CO)_{12}]^{\ominus}$ führt zu $[HFe_4(\eta^2-CH)(CO)_{12}]$ (Abb. 8b); es handelt sich hier um das erste Beispiel für eine derartige Reaktion eines Cluster-Carbido-Liganden^[34].

Diese schnell ablaufende Protonierung wurde mit der besseren Zugänglichkeit des μ_4 -Liganden in $[HFe_4(\mu_4-C)(CO)_{12}]^{\ominus}$ (verglichen mit derjenigen des unreaktiven μ_5 -Liganden in $[M_5(\mu_5-C)(CO)_{15}]$) in Verbindung gebracht. Im Kalottenmodell des Monoanions $[HFe_4(\mu_4-C)(CO)_{12}]^{\ominus}$ (Abb. 8c) ist die van-der-Waals-Kugel des scheinbar exponierten Carbido-Liganden jedoch nur als schmaler Streifen zwischen den van-der-Waals-Kugeln der benachbarten Eisenatome Fe2 und Fe4 (an den Flügelspitzen des „Schmetterlings“) sichtbar. Verwendet man für das Kohlenstoff-

atom die hier besser geeignete Kovalenzkugel, so verschwindet diese wieder vollständig innerhalb der van-der-Waals-Kugeln der Metallatome (Abb. 8d).

Der durch die Protonierung gebildete CH-Ligand wirkt als eine ungewöhnliche η^2 - μ_4 -Brücke, deren Wasserstoffatom außer an das Kohlenstoffatom auch an eines der „Flügelspitzen“-Eisenatome gebunden ist (Abb. 8b)^[38]. Unter Berücksichtigung der Abstoßung, die jedes am Kohlenstoffatom angreifende Agens von diesen Eisenatomen erfahren sollte, schlossen wir, daß der Angriff des Protons mit einer bindenden Wechselwirkung mit dem Eisenatom beginnt^[33]; die freien Koordinationsstellen an den äußeren Eisenatomen sind zur nicht-koordinierten Seite des Kohlenstoffatoms gerichtet, so daß die zweistufige Reaktion des Protons – zunächst mit dem Eisenatom, dann mit dem Kohlenstoffatom – plausibel erscheint. Auch kürzlich veröffentlichte MO-Rechnungen weisen darauf hin, daß am ersten Schritt der Reaktion höchstwahrscheinlich Metall-Orbitale beteiligt sind und daß ein direkter Angriff am Kohlenstoffatom unwahrscheinlich ist^[39]. Wie beim μ_5 -Kohlenstoffatom scheinen somit auch beim μ_4 -Analogon sowohl thermodynamische als auch kinetische Faktoren zur Stabilität beizutragen.

3.3. Die Wirkung von Umlagerungen des Metallatomgerüstes

Das einzige Beispiel für die direkte Hydrierung eines Cluster-Carbido-Liganden durch molekularen Wasserstoff wurde (unter oxidierenden Bedingungen) beim Dianion $[Fe_4(\mu_4-C)(CO)_{12}]^{2\ominus}$ mit Schmetterlingsstruktur (Abb. 9a) beobachtet. Es wird angenommen, daß die Reaktion über eine neutrale Spezies „ $[Fe_4C(CO)_{12}]^{\circ}$ “ verläuft, welche aus dem Dianion durch Abgabe von zwei Elektronen entsteht^[34]. Diese hypothetische Zwischenstufe weist nur 60 Valenzelektronen im Cluster auf; dementsprechend ist hier für die vier Eisenatome eine tetraedrische Anordnung anzunehmen^[40]. Der Carbido-Ligand wäre dann gezwungen, eine μ_3 -Position über einer Fe_3 -Dreiecksfläche einzunehmen. Dies ist in Abbildung 9b an einem Kugel-Stab-Modell veranschaulicht, welches auf der Grundlage von geschätzten Atomkoordinaten berechnet wurde.

Im Kalottenmodell der hypothetischen tetraedrischen Zwischenstufe (Abb. 9d) ist die das Kohlenstoffatom darstellende, vorher (Abb. 9c) verdeckte Kovalenzkugel deutlich außerhalb der van-der-Waals-Kugeln der Eisenatome zu erkennen. Die Annäherung eines Reaktanten auf Bindungsabstand an den μ_3 -Carbido-Liganden könnte demgemäß ohne Abstoßung durch die Metallatome stattfinden. Nach der Reaktion mit H_2 würde die Zahl der Elektronen des Clusters wieder auf 62 steigen, was eine Rückumwandlung in die Schmetterlingsstruktur zur Folge hätte; das Reaktionsprodukt $[HFe_4(CH)(CO)_{12}]$ (vgl. Abb. 8b) hat in der Tat eine solche Struktur. Die computererzeugten Modelle demonstrieren somit den auf die oxidativen Bedingungen zurückzuführenden kinetischen Vorteil: Die Gerüstumlagerung bei der Oxidation verhilft dem Kohlenstoffatom zu einer exponierten μ_3 -Position, was wiederum die Aktivierungsenergie für die Hydrierung senkt.

Abschließend sei noch bemerkt, daß die hier präsentierten, an starren Modellen gewonnenen Erkenntnisse über

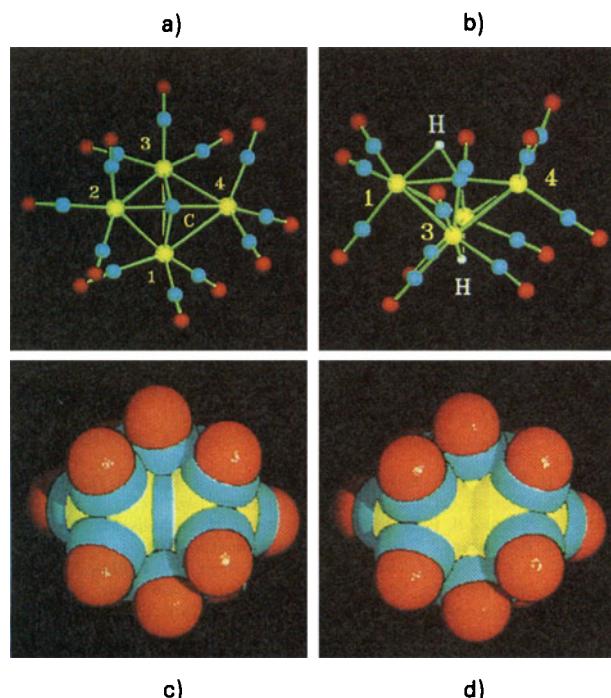
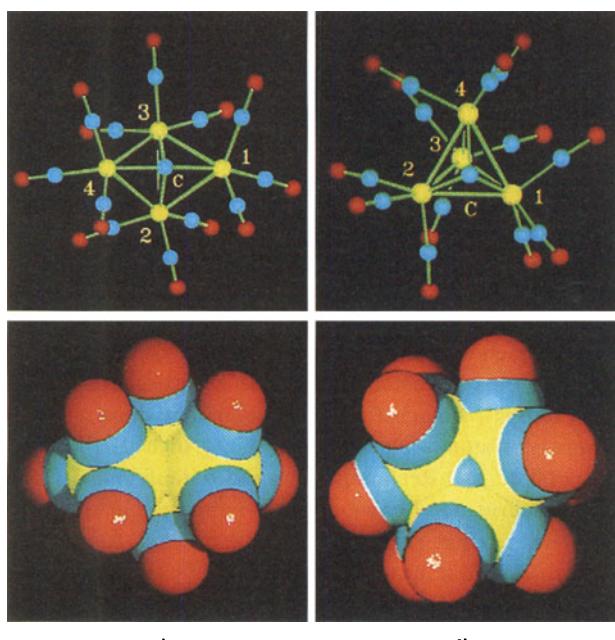


Abb. 8. Kugel-Stab-Modelle, welche die Schmetterlingsstruktur des Carbido-Monoanions $[HFe_4(\mu_4-C)(CO)_{12}]^{\ominus}$ und seines protonierten Derivates $[HFe_4(\eta^2-CH)(CO)_{12}]$ zeigen, sowie Kalottenmodelle des reaktiven Monoanions. Aus den Kalottenmodellen geht hervor, daß der μ_4 -Carbido-Ligand nicht exponiert ist, sondern daß seine Kovalenzkugel durch die van-der-Waals-Kugeln der „Flügelspitzen“-Eisenatome umhüllt wird. a), b) Kugel-Stab-Modelle von $[HFe_4(\mu_4-C)(CO)_{12}]^{\ominus}$ bzw. $[HFe_4(\eta^2-CH)(CO)_{12}]$; c), d) Kalottenmodelle von $[HFe_4(\mu_4-C)(CO)_{12}]^{\ominus}$; der μ_4 -Carbido-Ligand ist durch eine van-der-Waals-Kugel (schmaler Streifen) bzw. eine Kovalenzkugel (nicht sichtbar) repräsentiert.

a) b)



c) d)

Abb. 9. Vergleich von Kugel-Stab- und Kalottenmodellen des $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-C})(\text{CO})_{12}]^{2-}$ „Schmetterlings“ mit den Modellen der hypothetischen Zwischenstufe „ $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-C})(\text{CO})_{12}]^{2-}$ “ bei der Umsetzung des Dianions mit Wasserstoff. Es wird deutlich, daß in der Zwischenstufe die μ_3 -Position des Carbido-Liganden frei zugänglich ist. a), b) Kugel-Stab-Modelle von $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-C})(\text{CO})_{12}]^{2-}$ mit Schmetterlingsstruktur bzw. „ $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-C})(\text{CO})_{12}]^{2-}$ “ mit Tetraederstruktur; c), d) Kalottenmodelle von $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-C})(\text{CO})_{12}]^{2-}$ bzw. „ $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-C})(\text{CO})_{12}]^{2-}$ “; der Carbido-Ligand ist als nicht sichtbare bzw. sichtbare Kovalenzkugel repräsentiert.

die unterschiedliche Zugänglichkeit der μ_5 -, μ_4 - und μ_3 -Carbido-Liganden im Prinzip auch dann gelten, wenn man berücksichtigt, daß reale Moleküle Schwingungsbewegungen ausführen.

3.4. Analogien zur Koordination von Kohlenstoff an Metallocerflächen

Obwohl es einige Hinweise auf diskrete molekulare Spezies mit μ_3 -Carbido-Liganden gibt^[41], wurden solche Moleküle noch nicht in Substanz erhalten. Dies ist mit der angenommenen hohen Reaktivität des μ_3 -Carbido-Liganden in Einklang. Die postulierte exponierte Lage des μ_3 -Kohlenstoffs in der hypothetischen Zwischenstufe $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-C})(\text{CO})_{12}]$ (Abb. 9b und 9d) entspricht der Koordination, die für isolierte Kohlenstoffatome auf den dichtest gepackten Oberflächen von Metallen anzunehmen ist [(111) für Metalle mit kubisch und (001) für Metalle mit hexagonal dichtester Kugelpackung]. Solchen μ_3 -Kohlenstoffatomen an Metallocerflächen kann daher ebenfalls eine hohe Reaktivität unterstellt werden. Für die „metallgeschützten“ μ_5 -Carbido-Liganden, die sich bislang in Cluster-Molekülen als unreaktiv erwiesen haben, sind die Koordinationsverhältnisse ähnlich, wie sie für Kohlenstoffatome auf (100)-Oberflächen von kubisch dichtest gepackten Metallen wahrscheinlich sind; μ_4 -Koordination könnte an Stufenversetzungen realisiert sein. Daß kontaminierende Kohlenstoffatome auf Metallocerflächen so schwer zu entfernen sind^[31], ist möglicherweise zum Teil auf die Bindung dieser Atome in solchen μ_5 - oder μ_4 -Positionen zurückzuführen.

Wir danken Professor H. Vahrenkamp, Universität Freiburg, der uns die Anregung gab, computergezeichnete Kalottenmodelle für Untersuchungen an Clusterverbindungen einzusetzen, ferner Dr. E. Keller, Universität Freiburg, für eine Kopie seines Computer-Programms Schakal und für hilfreiche Diskussionen. Unser Dank gilt auch den Mitarbeitern des North London Computing Centre für die erwiesene Unterstützung.

Eingegangen am 29. August 1985,
veränderte Fassung am 18. April 1986 [A 594]
Übersetzt von Dr. Egbert Keller, Freiburg

- [1] A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* 97 (1985) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 697.
- [2] B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Phil. Trans. R. Soc. London A5* (1982) 308.
- [3] P. Chini, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 37.
- [4] R. E. Benfield, B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1743.
- [5] M. McPartlin, D. M. P. Mingos, *Polyhedron* 3 (1984) 1321.
- [6] E. L. Muetterties, M. Tachikawa, *Prog. Inorg. Chem.* 28 (1981) 203.
- [7] B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, J. N. Nicholls, M. D. Varas, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 252.
- [8] S. Martinengo, D. Strumolo, P. Chini, V. G. Albano, D. Braga, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 35.
- [9] R. G. Teller, R. Bau, *Struct. Bonding (Berlin)* 44 (1981) 1.
- [10] P. G. Owston, J. M. Partridge, J. M. Rowe, *Acta Crystallogr.* 13 (1960) 246.
- [11] M. R. Churchill, J. Wormald, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5670.
- [12] M. McPartlin, C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 883.
- [13] A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 2509.
- [14] C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta, P. Machin, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 945.
- [15] P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, A. Ceriotti, *Adv. Chem. Ser.* 167 (1978).
- [16] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, K. D. Rouse, J. Allibon, S. A. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 295.
- [17] Schakal-Programm von E. Keller, Universität Freiburg 1980, vom Autor des Programms 1982 für die Anwendung auf einem hochauflösenden Farbgraphik-Terminal modifiziert. Für die van-der-Waals-Radien wurden folgende Werte benutzt: Os 2.35, Ru 2.35, Fe 2.15, C 1.60, O 1.40, H 1.20 Å.
- [18] D. Braga, K. Henrick, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 449.
- [19] D. Braga, K. Henrick, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2151.
- [20] D. Braga, J. Lewis, B. F. G. Johnson, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) C 21.
- [21] E. J. Ditzel, H. D. Holden, B. F. G. Johnson, J. Lewis, A. Sanders, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1373.
- [22] B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, J. Puga, M. McPartlin, A. Sironi, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) C 5.
- [23] D. W. Hart, R. G. Teller, C.-Y. Wei, R. Bau, G. Longoni, S. Campanella, P. Chini, T. F. Koetzle, *Angew. Chem.* 91 (1979) 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 80.
- [24] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 224; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2106.
- [25] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 49.
- [26] D. Braga, J. Lewis, B. F. G. Johnson, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 241.
- [27] E. H. Braye, L. F. Dahl, W. Hubel, D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 4633.
- [28] D. H. Farrar, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. N. Nicholls, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 415.
- [29] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. N. Nicholls, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 564.
- [30] B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. N. Nicholls, J. Puga, P. R. Raithby, M. J. Rosales, M. McPartlin, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 277.
- [31] S. D. Wijeyesekera, R. Hoffmann, C. N. Wilker, *Organometallics* 3 (1984) 962.
- [32] J. M. Newsam, J. S. Bradley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 759.
- [33] M. McPartlin, J. Morris: *Second International Conference on the Platinum Metals*, Edinburgh 1984.
- [34] M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4541.
- [35] E. M. Holt, K. H. Whitmire, D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 125.
- [36] R. F. Boehne, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* B37 (1981) 1914.
- [37] T. Beringhelli, G. Ciani, G. D'Alfonso, A. Sironi, M. Freni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 978.
- [38] M. A. Beno, J. M. Williams, M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1485.
- [39] S. Harris, J. S. Bradley, *Organometallics* 3 (1984) 1086.
- [40] M. McPartlin, *Polyhedron* 3 (1984) 1279, zit. Lit.
- [41] Siehe z. B. D. Seyferth, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 97.