

dritte Schicht von Atomen hinzukommt, können die passende Koordinationszahl und die richtigen Bindungslängen nicht mehr erhalten werden. Auf diese Weise entstehen beim Wachsen eines Kristalls Defekte an Oberflächen und im Innern. Für größere Silberkristalle (≈ 10 nm) sind kürzlich durch HREM Defekte dieses Typs beobachtet worden^[19]. Kleine Goldkristalle (≈ 3.5 nm) können manchmal während der Umordnungsprozesse eine ikosaedrische Struktur annehmen^[5, 6]; Abbildung 3i zeigt, daß diese strukturelle Anordnung auch bei Ru vorkommt. Diese Form ist jedoch nicht sehr häufig anzutreffen; während der gesamten Aufzeichnungszeit wurden nur ein paar dieser Fälle beobachtet. (Man beachte, daß die zwei äußeren atomaren Säulen einer Kristallfläche (Pfeil) sich nicht in der zu erwartenden Position relativ zur Struktur des Gesamtkristalls befinden).

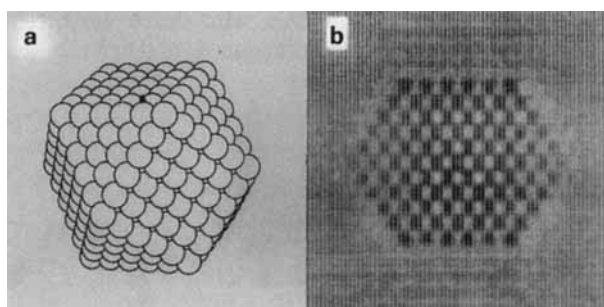


Abb. 4. a) Modell eines idealen Kuboktaeders, bestehend aus 561 Atomen und von ungefähr derselben Größe wie der Kristall, der in Abb. 3a gezeigt wird. b) Zugehörige simulierte Abbildung, Blickrichtung längs (110). Zur Rechnung wurden die elektronenoptischen Parameter des JEM-4000 EX benutzt

Bildsimulationen, die die Abbildungsbedingungen des Mikroskops bei der Rechnung berücksichtigen, wurden herangezogen, um das Aussehen der verschiedenen strukturellen Formen zu bestätigen, die die Ru-Cluster annehmen. Das Modell eines ccp-Kuboktaeders, das 561 Atome umfaßt und hier längs einer (110)-Richtung zu betrachten ist, zeigt Abbildung 4a; daneben ist in Abbildung 4b das entsprechende simulierte Bild zu sehen. Diese Computersimulation ist mit dem experimentell erhaltenen Bild (Abb. 3e) vergleichbar. Der hcp-Ordnungszustand desselben Kristalls (Abb. 3a) kann mit der Bildsimulation (Abb. 5a) verglichen werden. In diesem Fall wurde die Simulation für einen viel kleineren Kristall (54 Atome) von gleicher Gestalt durchgeführt, um die Rechenzeit kurz zu

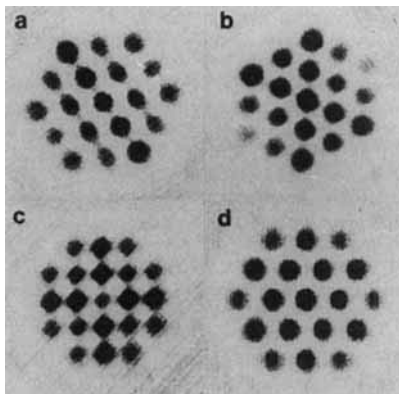


Abb. 5. Computersimulationen verschiedener Strukturtypen zum Vergleich mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen. a) hcp-Anordnung aus 54 Atomen aufgebaut; Blickrichtung längs (100). b) ccp-Anordnung aus 55 Atomen aufgebaut; Blickrichtung längs (110) (idealer Kuboktaeder). c) bcc-Anordnung, aufgebaut aus 59 Atomen; Blickrichtung längs (100). d) bcc-Anordnung, aufgebaut aus 59 Atomen; Blickrichtung längs (111).

halten. Abbildung 5b zeigt ein errechnetes Bild für einen idealen Kuboktaeder, der aus 55 Atomen aufgebaut ist und längs (110) betrachtet wird. Zum Abschluß werden mit den Abbildungen 5c und 5d die simulierten Abbildungen der bcc-Struktur mit Blickrichtung längs einer (100)- bzw. längs einer (111)-Achse gezeigt. Sie sollten mit den experimentell gewonnenen Bildern der Abbildungen 3g bzw. 3h verglichen werden.

Diese Beobachtungen an dem wichtigen Katalysator Ruthenium demonstrieren, daß sich dessen Kristallstruktur und daher auch dessen Oberflächenstruktur sehr rasch unter dem Einfluß des Elektronenstrahls ändern. Frühere Untersuchungen an kleinen Goldkristallen^[4] deuteten darauf hin, daß die lokale Temperatur in der Umgebung des bestrahlten Bereichs wahrscheinlich oberhalb 500 °C lag. Solch ein Zustand eines Metallclusters, bei dem sich die Struktur ständig ändert, könnte sehr wohl als quasi-flüssiger Zustand charakterisiert werden, der bisher wegen der Schwierigkeiten, ihn zu beobachten und zu dokumentieren, nicht nachgewiesen werden konnte. Ergebnisse, die vor kurzem mit zeitaufgelöster NMR-Spektroskopie erhalten wurden^[20], könnten dahingehend interpretiert werden, daß kleine ligandkoordinierte Metallcluster ihre Struktur in Lösung sogar bei Raumtemperatur ändern. Die Befunde sind von enormer Bedeutung für die Klärung der Mechanismen katalytischer Reaktionen an Metalloberflächen.

Eingegangen am 30. Oktober 1987 [Z 2490]

- [1] N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **74** (1982) 129.
- [2] L. D. Marks, D. J. Smith, *Nature (London)* **303** (1983) 316.
- [3] J.-O. Bovin, *ORDO* **16** (1982) 13.
- [4] D. J. Smith, A. K. Petford-Long, L. R. Wallenberg, J.-O. Bovin, *Science (Washington)* **233** (1986) 872, zit. Lit.
- [5] A. K. Petford-Long, D. J. Smith, L. R. Wallenberg, J.-O. Bovin, *J. Cryst. Growth* **80** (1987) 218, zit. Lit.
- [6] J.-O. Bovin, *Proc. XI Int. Cong. Electron Microsc. Jpn. Soc. Electron Microsc. Tokyo 1986*, Abstr. S. 83, zit. Lit.
- [7] A. K. Petford-Long, N. J. Long, D. J. Smith, L. R. Wallenberg, J.-O. Bovin in P. Jena, B. K. Rao, S. N. Khanna (Hrsg.): *Physics and Chemistry of Small Clusters*, Plenum, New York 1987, S. 127, zit. Lit.
- [8] G. Schmid, W. Huster, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 1028.
- [9] E. O. Hall, J. Crangle, *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 240.
- [10] E. M. Jaeger, E. Rosenbohm, *Proc. Acad. Sci. Amst.* **34:2** (1941) 808.
- [11] W. Barlow, *Nature (London)* **24** (1883) 205 (Ausgabe vom 27. Dezember).
- [12] G. Aminoff, B. Bloom, *Z. Kristallogr. Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **80** (1931) 355.
- [13] N. L. Skriver, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 1909.
- [14] A. R. Miedema, K. A. Niessen, *CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **7** (1983) 27.
- [15] A. R. Troiano, J. L. Takich, *Met. Technol. (N.Y.)* **15** (1947) 3.
- [16] O. S. Edwards, H. Lipsom, *Proc. R. Soc. A* **180** (1947) 268.
- [17] P. S. Aggarwal, A. Goswami, *Proc. Phys. Soc.* **70B** (1957) 708.
- [18] M. R. Hoare, P. Pal, *Nature (London), Phys. Sci.* **230** (1971) 5.
- [19] D. J. Smith, L. D. Marks, *Ultramicroscopy* **16** (1985) 101.
- [20] G. Schmid, U. Giebel, W. Huster, A. Schwenk, *Inorg. Chim. Acta* **85** (1984) 97.

Verknüpfung von Metallzentren durch linear verbrückende, π -gebundene Liganden: *p*-Phenylendiimidodimolybdän-Komplexe**

Von Eric A. Maatta* und David D. Devore

Übergangsmetallkomplexe, in denen die Metallatome durch eine Brücke mit einem delokalisierten π -Elektronensystem verbunden sind, wurden in den letzten Jahren in-

[*] Prof. Dr. E. A. Maatta, D. D. Devore
Department of Chemistry, Kansas State University
Manhattan, KS 66506 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert.

tensiv untersucht, nicht zuletzt im Hinblick darauf, polymere Materialien geringer Dimensionalität mit einem Intervallenz-Elektronentransfer in dimeren Systemen zu finden^[1]. Meistens wurden bei diesen Untersuchungen als verbrückende Liganden difunktionelle σ -Elektronen-Donoren eingesetzt, z. B. Pyrazin im archetypischen Creutz-Taube-Ion^[2] und in diversen verbrückten Polymeren, die Metallophthalocyanin^[3] oder Metalloporphyrinuntereinheiten^[4] enthalten. Während die Verwendung von Pyrazin und verwandten Brückenliganden zu vielfältigen interessanten und wichtigen Entwicklungen geführt hat, setzt die Verbrückung durch konjugierte difunktionelle σ -Donoren gewisse Grenzen bezüglich der Art der zu verbindenden Metallkomplex-Fragmente. Zum einen stellt man häufig fest, daß die Koordinierung eines Metallkomplex-Fragmentes an das eine Ende einer difunktionellen Donorbrücke eine Minderung der Fähigkeit zur koordinativen Bindung über die andere Donorstelle bewirkt; folglich beobachtet man in Lösung oft Dissoziation in mononukleare Spezies^[5]. Zum zweiten konzentriert sich die Mehrzahl der Untersuchungen auf Metalle in niedrigen Oxidationsstufen mit hoher Zahl an d-Elektronen, da die π -Rückbindung vom Metall zum Liganden integraler Bestandteil der Ligand-Metall-Wechselwirkungen in diesen Systemen ist.

Wir berichten hier über vorläufige Untersuchungen zur Verbrückung mit *p*-Phenylendiimidoliganden. Dieser Ligand ist über (formale) $M \equiv N$ -Bindungen an das Metallzentrum gebunden, so daß Dissoziationsvorgänge unterbunden werden. Weiterhin können auch Metallatome in hohen Oxidationsstufen einbezogen werden, da Imidoliganden bevorzugt Bindungen zu diesen eingehen.

phan/*mer*-Trichlorid-, Isomer **2b** *cis*-Phosphan/*mer*-Trichlorid-Konfiguration an beiden Mo-Atomen auf. Mit dem Mo-N-Bindungsvektor als *z*-Achse besetzt an jedem der Mo^V-Zentren ein ungepaartes Elektron ein formal nicht-bindendes d_{xy} -Orbital. **2** wird durch Zn-Amalgam in Gegenwart von PMe_3 zum 18-Elektronen- d^2-d^2 -Mo^{IV}-Dimer **3** reduziert^[9]. Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** ähnelt dem des strukturell gesicherten *p*-Tolylimido-Analogons *cis, mer*-[Mo(NC₆H₄CH₃)Cl₂(PMe₃)₃]^[10] und stützt die Zuordnung einer *cis, mer*-Geometrie für **3**. Zwar ist **3** in Schema 1 mit der Gesamtsymmetrie C_{2v} gezeichnet, doch ist auch eine C_{2h} -Konfiguration möglich.

Behandelt man **3** (oder **2**) in Toluol in Gegenwart von PMe_3 mit Na-Amalgam, so findet Weiterreduktion zu einem glänzenden, grünen Feststoff statt, bei dem es sich wahrscheinlich um das d^3-d^3 -Mo^{III}-Dimer **4** handelt^[11]. **4** ist paramagnetisch, thermisch instabil und extrem luftempfindlich. Die Formulierung als symmetrische, *p*-phenylen-diimido-verbrückte Spezies wird durch die bereitwillige Reaktion mit Chloroform zum Mo^V-Dimer **2a** gestützt.

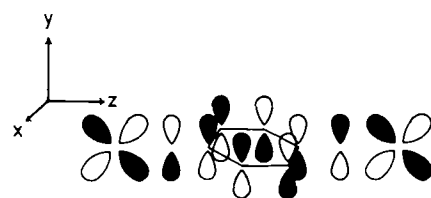
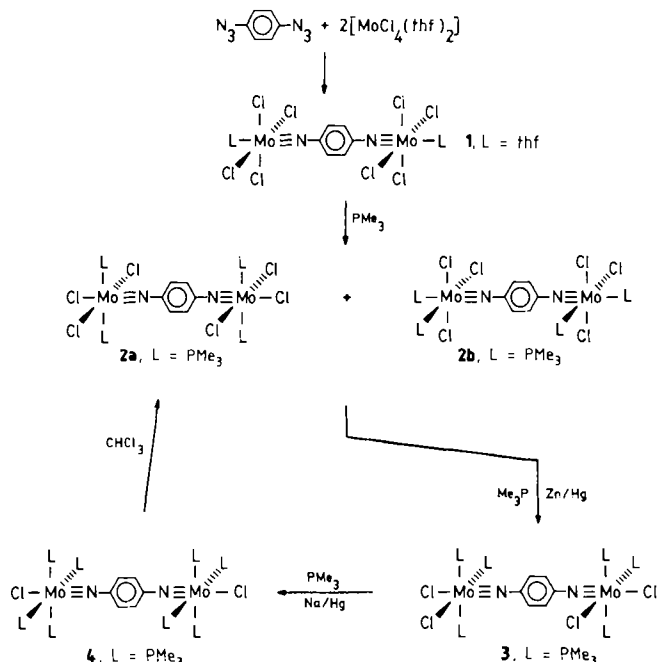


Abb. 1. HOMO des Komplexes **4** nach Extended-Hückel-Rechnungen.

Die Brückenbindung in **4** wurde mit Extended-Hückel-Methoden untersucht; Abbildung 1 zeigt das HOMO. Besonders hervorzuheben ist das Auftreten eines durchgehenden, konjugierten π -Systems, das die d_{yz} -Orbitale der beiden Mo-Zentren und die p_y -Orbitale an den Stickstoff- und Kohlenstoffatomen des *p*-Phenylendiimidoliganden umfaßt. Danach könnte der Einbau von d^3-d^3 -Dimetall-(*p*-phenylendiimido)-Einheiten in ein geeignetes polymeres Netzwerk zu neuen leitfähigen Materialien führen.

Eingegangen am 19. Oktober 1987 [Z. 2480]



Schema 1.

Schema 1 zeigt die Darstellung des Mo₂^{V1}-*p*-Phenylendiimido-Komplexes **1**^[6]. Die angegebene Struktur stimmt mit der Beobachtung eines Singulets bei $\delta = 6.95$ im ¹H-NMR-Spektrum überein und ist analog der kristallographisch bestimmten Struktur des verwandten *p*-Tolylimido-Komplexes [Mo(NC₆H₄CH₃)Cl₄(thf)]^[7]. **1** wird in Toluol durch PMe_3 zum 17-Elektronen- d^1-d^1 -Mo^V-Dimer **2** reduziert^[8], dessen ESR-Spektrum für das Vorliegen zweier Isomere spricht: Isomer **2a** (Hauptprodukt) weist *trans*-Phos-

- [1] a) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* 30 (1983) 1; b) A. Haim, *ibid.* 30 (1983) 273; c) T. J. Meyer, *ibid.* 30 (1983) 389; d) T. J. Meyer in D. B. Brown (Hrsg.): *Mixed-Valence Compounds*, Reidel, Dordrecht 1980, S. 75; e) J. S. Miller, *Adv. Chem. Ser.* 150 (1976) 18.
- [2] a) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3988; b) L.-T. Zhang, J. Ko, M. J. Ondrechen, *ibid.* 109 (1987) 1666, zit. Lit.
- [3] a) O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* 92 (1980) 391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 392; b) O. Schneider, J. Metz, M. Hanack, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 81 (1982) 273; c) B. N. Diel, T. Inabe, N. K. Jaggi, J. W. Lyding, O. Schneider, M. Hanack, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, L. H. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3207.
- [4] J. P. Collman, J. T. McDevitt, C. R. Leidner, G. T. Yee, J. B. Torrance, W. A. Little, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4606.
- [5] a) R. Frnhoffer, R. E. Shepherd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 859; b) M. S. Haddad, D. N. Hendrickson, J. P. Canady, R. S. Drago, D. S. Bielsza, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 898; c) A. J. Lees, J. M. Fobare, E. F. Mattimore, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2709; d) R. Gross, W. Kaim, *ibid.* 25 (1986) 498.
- [6] *Arbeitsvorschrift* für **1**: Eine Mischung von 1,12 g (2,93 mmol) [MoCl₄(thf)₂] und 0,235 g (1,47 mmol) *p*-Phenylendiazid wurde unter N₂ in 40 mL CH₂Cl₂ 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Kühlen auf 0 °C wurde der dunkelviolette Feststoff abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (70%). Korrekte Elementaranalyse. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 6.95$ (s, 4 H; C₆H₄), 4.53 (br., 4 H; OCH₂), 1.33 (br., 4 H; CH₂).
- [7] C. Y. Chou, J. C. Huffman, E. A. Maatta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1184.

- [8] **Arbeitsvorschrift für 2:** Eine Mischung von 0.74 g (1.02 mmol) **1** und 0.433 g (5.7 mmol) PMe_3 wurde in 50 mL Toluol 24 h auf 55 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das gelbbraune feste Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet; man erhält **2** als Toluol-Addukt (75%). Korrekte Elementaranalyse. ESR (CDCl_3 , 25 °C): Triplett ($g = 1.98$; $A(^1\text{P}) = 25.9$ G; **2a**); Dublett ($g = 1.96$; $A(^1\text{P}) = 25.0$ G; **2b**).
- [9] **Arbeitsvorschrift für 3:** Eine Lösung von 0.82 g (0.91 mmol) **2** wurde in 80 mL Toluol unter N_2 mit Zn-Amalgam im Überschuß 36 h bei 55 °C gerührt, dann filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert, der Extrakt filtriert und zur Trockne eingengt; man erhält das Produkt als gelblichen Feststoff (63%). Korrekte Elementaranalyse. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 6.89$ (s; C_6H_4), 1.56 (d, $^2J_{\text{PH}} = 8.04$ Hz; *cis*- PMe_3), 1.51 (t, $^2J_{\text{PH}} = 3.57$ Hz; *trans*- PMe_3).
- [10] a) C. Y. Chou, J. C. Huffman, E. A. Maatta, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 822; b) C. Y. Chou, D. D. Devore, S. C. Hockett, E. A. Maatta, J. C. Huffman, F. Takusagawa, *Polyhedron* 5 (1986) 301.
- [11] **Arbeitsvorschrift für 4:** Eine Mischung von 1.50 g (1.66 mmol) **2** und 0.05 g (13.8 mmol) PMe_3 in 60 mL Toluol wurde 3 d bei 55 °C mit 2proz. Na-Amalgam im Überschuß gerührt. Die intensiv blaugrüne Lösung wurde filtriert, und durch Einengen des Filtrats zur Trockne wurde das glänzend grüne Produkt erhalten. ESR (C_6H_6 , 25 °C): breites Singulett ($g = 1.980$).

Synthese und Struktur eines resonanzstabilisierten (Trimethylphosphonio)metallapropenids**

Von Dimitrios Lappas, David M. Hoffman*, Kirsten Folting und John C. Huffman

Phosphor-Ylide fanden wegen ihrer häufigen Verwendung als Reagentien in der organischen und metallorganischen Synthese Beachtung, und das Interesse an einem Verständnis der $\text{P}-\text{C}_{\text{ylid}}$ -Bindung ist groß^[1-3]. Es wurden zahlreiche stabilisierte Ylide untersucht, bei denen die negative Ladung über ein organisches Gerüst delokalisiert ist^[3b,4].

Wir beschreiben hier die Synthese und die Struktur einer phosphoniopropenid-analogen Verbindung, in der eine Organometalleinheit an der Resonanzstabilisierung beteiligt ist (**1**). In den anderen bekannten Phosphoniopropenid-Analoga^[5] ist immer ein stabilisierender Substituent in $\text{M}-\text{C}_{\alpha}$ -Stellung (z. B. OSiMe_3 , $\text{C}(\text{O})\text{OR}^{[5a]}$) vorhanden; darüber hinaus ist **1** das erste strukturell charakterisierte Phosphoniopropenid-Analogon, bei dem die Organometalleinheit ein Metall in einer hohen Oxidationsstufe aufweist^[5f]. Des weiteren ist die Reaktion, die zu **1** führt, ungewöhnlich, da sie nicht über ein bereits vorgebildetes Ylid als Reaktanten verläuft^[5e].

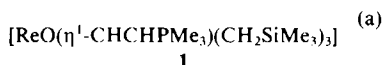


1 entsteht aus **2** und Ethin im Überschuß in Toluol [Gl. (a)]^[6]. Die Umsetzung liefert ein Produktgemisch, aus dem rote, kubische Kristalle von **1** in 46% Ausbeute (nur erste Fraktion) isoliert werden können. Die Kristalle sind analytisch rein, aber ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen häufig auf die Anwesenheit von Spuren einer anderen Verbindung schließen^[7].

1 entsteht aus **2** und Ethin im Überschuß in Toluol [Gl. (a)]^[6]. Die Umsetzung liefert ein Produktgemisch, aus dem rote, kubische Kristalle von **1** in 46% Ausbeute (nur erste Fraktion) isoliert werden können. Die Kristalle sind analytisch rein, aber ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen häufig auf die Anwesenheit von Spuren einer anderen Verbindung schließen^[7].



2



[*] Prof. D. M. Hoffman, D. Lappas
Department of Chemistry, Harvard University
12 Oxford Street, Cambridge, MA 02138 (USA)

Dr. K. Folting, Dr. J. C. Huffman
Molecular Structure Center, Department of Chemistry
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise vom Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) gefördert.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von **1** im Kristall^[8]. Das Rheniumatom ist quadratisch-pyramidal umgeben, mit dem Oxo-Liganden in apicaler Position und dem $\text{CHCH}(\text{PMe}_3)$ -Liganden sowie den drei Trimethylsilylmethyl-Gruppen in der Basis. Das Rheniumatom befindet

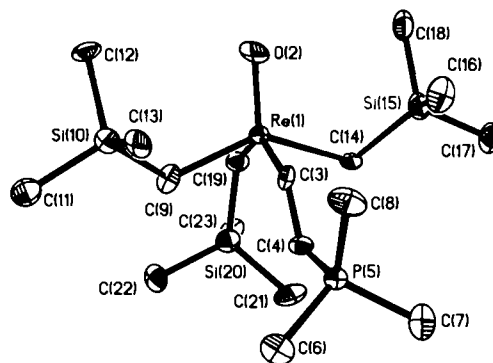


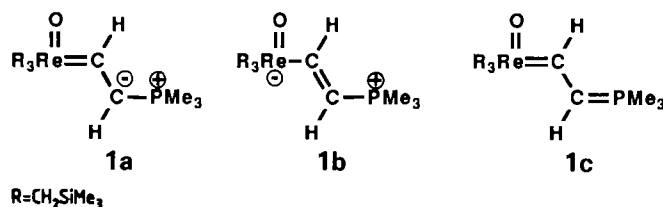
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP mit Atomnummerierung, Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

sich 73 pm oberhalb der Basis in Richtung des Oxo-Liganden. Der $\text{CHCH}(\text{PMe}_3)$ -Ligand ist *E*-konfiguriert über C(3) an das Rheniumatom gebunden. Die $\text{Re}-\text{C}(3)$ -Bindung ist mit 199.6(9) pm etwa 13 pm kürzer als die $\text{Re}-\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)$ -Bindungen, was auf einen Mehrfachbindungscharakter der $\text{Re}-\text{C}(3)$ -Bindung hindeutet. Allerdings ist die $\text{Re}-\text{C}(3)$ -Bindung auch keine normale $\text{Re}-\text{Alkyliden}$ -Bindung, da sie 13 pm länger ist als die $\text{Re}=\text{C}$ -Bindung im Alkylidenkomplex **3**^[9]. Der Abstand



$\text{C}(3)-\text{C}(4)$ sowie der Winkel $\text{P}(5)-\text{C}(4)-\text{C}(3)$ sind mit 135.5(13) pm bzw. 124.4(8)° typisch für ein Olefin. Der Abstand $\text{P}-\text{C}_{\text{ylid}}$ ($\text{P}(5)-\text{C}(4)$) ist mit 173.7(10) pm innerhalb der dreifachen Standardabweichung gleich dem durchschnittlichen $\text{P}-\text{Me}$ -Abstand von 178.8(17) pm und deutlich länger als der $\text{P}-\text{C}_{\text{ylid}}$ -Abstand von 166.1(8) pm im nichtstabilisierten Ylid Ph_3PCH_2 ^[10]. Der $\text{P}(5)-\text{C}(4)$ -Abstand läßt sich vergleichen mit den $\text{P}-\text{C}_{\text{ylid}}$ -Abständen, die für die resonanzstabilisierten Ylide (Triphenylphosphonio)cyclopentadienid (171.8(2) pm^[4c]) und (Triphenylphosphonio)dicyanmethanid (175.3(8) pm^[4f]) gefunden wurden.

Die Strukturdaten des $\text{ReCHCH}(\text{PMe}_3)$ -Fragments legen nahe, daß sich die Bindungsverhältnisse in **1** am besten mit den Resonanzstrukturen **1a** und **1b** beschreiben lassen^[5]. Die Struktur **1b** ist dabei wichtiger als **1a**, da die P^+-C^- -Wechselwirkung in **1a** nicht mit der langen $\text{P}(5)-\text{C}(4)$ -Bindung in Einklang ist. Die Resonanzstruktur **1c** wird aufgrund früherer Ergebnisse, die eine 1,2-zwitterionische Beschreibung der $\text{P}-\text{C}_{\text{ylid}}$ -Bindung nahelegen^[2a, b, 3a], ausgeschlossen. Darüber hinaus liegen für die



$\text{Re}=\text{O}$ -Bindung sowohl die Länge (170.0(6) pm) als auch die IR-Streckschwingungsfrequenz (982 cm^{-1}) im normalen Bereich, so daß Resonanzstrukturen mit Beteiligung