

# Organometallchemie mit Molybdän- und Wolframalkoxidclustern; Vergleich mit Carbonylclustern der späten Übergangsmetalle

Von Malcolm H. Chisholm\*, David L. Clark,  
Mark J. Hampden-Smith und David M. Hoffman

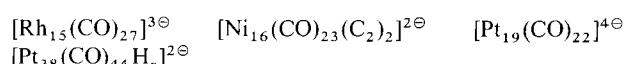
Professor Donald C. Bradley gewidmet

Alkoxid- und Carbonylliganden ergänzen sich in ihren  $\pi$ -Wechselwirkungen mit Übergangsmetallen, weil Alkoxidliganden als  $\pi$ -Donoren durch Elektronenübertragung in leere  $d_{\pi}$ -Orbitale frühe Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen und Carbonylliganden als  $\pi$ -Acceptor durch Elektronenaufnahme aus besetzten  $d_{\pi}$ -Orbitalen späte Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen stabilisieren. Beide Liganden fungieren ohne weiteres als Brückenliganden über M-M-Bindungen. In Lösung sind Fluktuationen zwischen terminalen und Brückenpositionen sowohl für Alkoxid- als auch für Carbonylliganden üblich. Die Fragmente  $[W(OR)_3]$ ,  $[CpW(CO)_2]$ ,  $[Co(CO)_3]$  und  $CH$  sind isolobal, also sind auch die Verbindungen  $[(RO)_3W \equiv W(OR)_3]$ ,  $[Cp(CO)_2W \equiv W(CO)_2Cp]$ , das hypothetische  $[(CO)_3Co \equiv Co(Co)_3]$  und  $HC \equiv CH$  isolobal. Alkoxid- und Carbonylcluster zeigen oft verblüffende Ähnlichkeiten bei der Bindung von Substraten, z. B.  $[W_3(\mu_3-CR)(OR')_9]$  und  $[Co_3(\mu_3-CR)(CO)_9]$  sowie  $[W_4(C)(NMe)(OiPr)_{12}]$  und  $[Fe_4(C)(CO)_{13}]$ , unterscheiden sich aber bezüglich der M-M-Bindungen. Bei Carbonylclustern werden  $e_g$ -Orbitale, bei Alkoxidclustern  $t_{2g}$ -Orbitale für die M-M-Bindungen benutzt. Ein weiterer Unterschied ist die elektronische Absättigung. In einem Carbonylcluster hat im allgemeinen jedes Metallatom 18 Valenzelektronen, so daß zur Aktivierung des Clusters eine thermische oder photochemische CO-Abspaltung oder die Spaltung einer M-M-Bindung nötig sind. Alkoxidcluster sind dagegen elektronisch nicht abgesättigt, weil die  $\pi$ -Elektronen an den Liganden und das LUMO am Metall zentriert sind. Bei Alkoxidclustern kann darüber hinaus der Zugang zu den Metallzentren sterisch durch die Wahl der Alkoxidgruppen gesteuert werden, während bei Carbonylclustern zur Modifizierung sterischer Faktoren Hilfsliganden wie tertiäre Phosphane oder Cyclopentadienylliganden eingeführt werden müssen. In diesem Aufsatz werden die Reaktivitäten von Alkinen und von Ethylen gegenüber zweikernigen Alkoxid- und Carbonylkomplexen verglichen. Bei letzteren ist die Abspaltung von CO-Liganden Voraussetzung für die Substrataufnahme und nachfolgende Aktivierung. Bei  $[M_2(OR)_6]$ -Verbindungen ( $M = Mo, W$ ) ist die Art der Substrataufnahme und Aktivierung abhängig von M und R, was zu einer vielfältigeren Chemie führt.

## 1. Einleitung

In der Anorganischen Chemie wird der Begriff „Cluster“ für eine Ansammlung von zwei oder mehr Metallatomen benutzt, die zumindest teilweise durch Metall-Metall-Bindungen zusammengehalten werden<sup>[1b]</sup>; zusätzlich können auch Brückenliganden vorhanden sein. Einige der ersten Cluster, die entdeckt wurden, waren Übergangsmetallcarbonylverbindungen. In den letzten Jahren fanden besonders

große neutrale oder geladene Carbonylcluster Beachtung, z. B.



wobei der Wert von x bei letzterem noch unsicher ist<sup>[2]</sup>. Weiterhin gibt es zahlreiche Goldphosphancluster<sup>[3]</sup>, und die Halogenkomplexe der frühen Übergangsmetalle  $[M_6Cl_{12}]^{12\oplus}$  ( $M = Nb, Ta$ ) und  $[M_6Cl_8]^{14\oplus}$  ( $M = Mo, W$ ) mit jeweils oktaedrisch angeordneten Metallatomen sind seit über 20 Jahren bekannt<sup>[4]</sup>. In jüngerer Zeit gewann der Nachweis von Clusteruntereinheiten in anorganischen Festkörpern für die Festkörperchemie an Bedeutung. Beispielsweise enthalten die subvalenten Halogenide<sup>[5]</sup>, Oxide<sup>[6]</sup> und Sulfide<sup>[7]</sup> einer ganzen Reihe von Metallen „Clustereinheiten“, die entweder durch Brückennatome voneinander getrennt oder über gemeinsame Metallatome ecken-, kanten- oder flächenverknüpft sind. Die Chevrel-Phasen<sup>[7, 8]</sup> sind ein Beispiel für diese Verbindungsklassen.

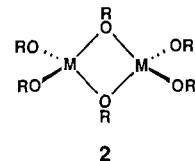
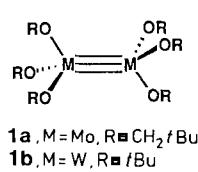
Homoleptische Metallalkoxide<sup>[9]</sup> sind eine etablierte Gruppe von Verbindungen mit der empirischen Formel

[\*] Prof. Dr. M. H. Chisholm  
Department of Chemistry, Indiana University  
Bloomington, IN 47405 (USA)  
Dr. D. L. Clark (J. Robert Oppenheimer Fellow)  
INC-4, C346, Los Alamos National Laboratory  
Los Alamos, NM 87545 (USA)  
Prof. Dr. M. J. Hampden-Smith  
Department of Chemistry, University of New Mexico  
Albuquerque, NM 87131 (USA)

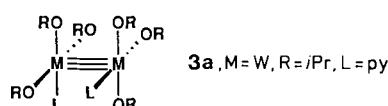
$[M(OR)_x]$ , bei der  $x$  zugleich die formale Oxidationsstufe des Metalls angibt. Im allgemeinen entspricht die empirische Formel nicht der Strukturformel, weil das Metall durch Alkoxidbrückenbildung seine bevorzugte Koordinationszahl zu erreichen sucht. Oligomere Strukturen  $[M(OR)_x]_n$  werden sowohl im Festkörper als auch in Lösung gefunden. Dabei ist  $n$  der Grad der Oligomerisation, der vom Metall und von den sterischen Eigenschaften von R abhängt. Die Struktur in Lösung kann sich von der im festen Zustand unterscheiden, und es können je nach Lösungsmittel und Temperatur komplexe Gleichgewichte vorliegen.

Bradley<sup>[10]</sup> formulierte eine Strukturtheorie für die Oligomerisation von Metallalkoxiden, die darauf basiert, daß die beobachteten Strukturen ein Kompromiß zwischen folgenden entgegengesetzt gerichteten Kräften sind: Enthalpiegewinn durch die Alkoxidbrückenbildung, da die Zahl der M-O-Bindungen zunimmt und Entropieverlust durch die Aggregation. Schon in seinen ersten Studien erkannte Bradley<sup>[11]</sup>, daß die diskreten oligomeren Strukturen von Metall(oxo)alkoxiden und Metall(oxo)siloxanolaten die Brücke zwischen den polymeren Alkoxiden und den makromolekularen Festkörperstrukturen von Metalloxiden und Metallsilicaten bilden. Diese Verbindungen mit den Formeln  $[M(OR)_x]_n$  oder  $[MO_a(OR)_b]_n$  oligomerisieren jedoch über Oxo- oder Alkoxidbrückenliganden, so daß die Bezeichnung Cluster nicht zutreffend ist, weil wie in der Polyoxometallatchemie<sup>[12]</sup> keine Metall-Metall-Bindungen vorhanden sind.

Erst in den letzten zehn Jahren ist die Bedeutung der Metall-Metall-Bindung für die Metallalkoxidchemie deutlich geworden. Sie wurde erstmals eindeutig durch die Kristallstrukturanalyse von  $[Mo_2(OCH_2/BU)_6]$  **1a** nachgewiesen, einer Verbindung, die zu der großen Klasse von  $[Mo_2(OR)_6]$ -Verbindungen gehört<sup>[13]</sup>. **1a** hat die ethanähnliche Struktur **1** und nicht die eines Dimers mit Brückenliganden, **2**, was auf den dominierenden Einfluß von Metall-Metall-Bindungen in der Metallalkoxidchemie hinwies. In **1a** ist die M-M-Bindung eine Dreifachbindung mit  $\sigma^2\pi^4$ -Konfiguration.



Nach der Entdeckung der  $[Mo_2(OR)_6]$ -Verbindungen wurden analoge  $[W_2(OR)_6]$ -Verbindungen hergestellt, die oft noch stabilisierende Lewis-Basen wie in **3a** ( $py = Pyridin$ ) enthalten<sup>[14]</sup>. In diesen Verbindungen mit der Struktur **3** bleibt die unverbrückte M-M-Dreifachbindung erhalten.



In den letzten Jahren ist eine Reihe von Molybdän- und Wolframalkoxidclustern synthetisiert und charakterisiert worden, in denen sowohl Alkoxidbrücken als auch Metall-Metall-Bindungen vorhanden sind. Eine neue Beziehung zwischen den Strukturen von Metalloxiden und Me-

tallalkoxiden wurde erkennbar. Die molekularen Alkoxidcluster von Molybdän und Wolfram enthalten  $M_xO_y$ -Zentren, die den Clusteruntereinheiten in den Festkörperstrukturen reduzierter Metalloxide entsprechen. Der  $[W_4(OEt)_16]$ -Cluster<sup>[15]</sup> enthält zum Beispiel dieselbe Einheit  $[M_4(\mu_3-O)_2(\mu-O)_4O_{10}]$ , die in der Struktur von  $[Ba_{1.14}Mo_8O_{16}]$  gefunden wird (Abb. 1)<sup>[16]</sup>.

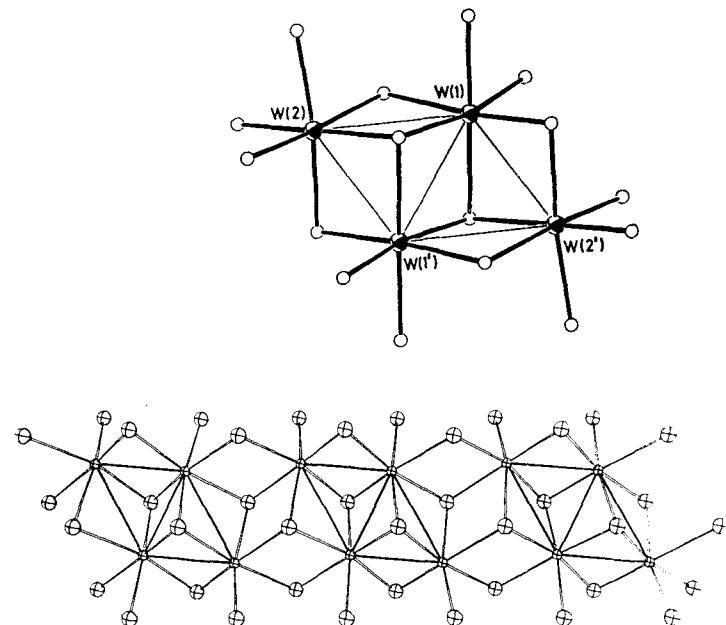


Abb. 1. Struktur der  $[W_4(\mu_3-O)_2(\mu-O)_4O_{10}]$ -Einheit in  $[W_4(OEt)_16]$  (oben) und einer ähnlichen unendlichen Mo-Clusterkette im Kristall von  $[Ba_{1.14}Mo_8O_{16}]$  (unten).

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten zwischen reduzierten Metalloxiden, die als heterogene Katalysatoren in vielen Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen und zur Aktivierung kleiner Moleküle eingesetzt werden, und Alkoxidclustern haben wir die Chemie von diskreten Dimeren und Clustern der Molybdän- und Wolframalkoxide untersucht. Dabei wurden viele zweikernige Alkoxide und Alkoxidcluster hergestellt, in denen Kohlenwasserstoff-Fragmente oder Atome wie H<sup>[17]</sup>, C<sup>[18]</sup> und N<sup>[19]</sup> an eines oder mehrere der Metallatome gebunden sind. Im Laufe der Zeit erkannten wir sowohl Ähnlichkeiten als auch Unterschiede zwischen der Alkoxid- und der traditionellen Carbonylclusterchemie. In diesem Aufsatz untersuchen wir einige dieser Beziehungen unter den Gesichtspunkten Synthese, Struktur, Bindung und Reaktivität.

## 2. Allgemeine Vergleiche

### 2.1. Alkoxid- und Carbonylliganden: Komplementäre Aspekte der Metall-Ligand-Bindung

Alkoxid- und Carbonylliganden sind „ $\pi$ -Puffer“. Der CO-Ligand stabilisiert als  $\pi$ -Acceptor elektronenreiche Metallatome in ihren niedrigen bis mittleren Oxidationsstufen. Das Ausmaß der  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum CO-Ligand ( $d_\pi \rightarrow \pi^*$ ) spiegelt sich in den Werten von  $\tilde{\nu}_{CO}$  wider, z. B. bei den  $(t_{2g})^6-[M(CO)_6]^n$ -Ionen:  $M = Mn$ ,  $n = +1$ ,

$2090\text{ cm}^{-1}$ ;  $M = \text{Cr}$ ,  $n = 0$ ,  $2000\text{ cm}^{-1}$ ;  $M = \text{V}$ ,  $n = -1$ ,  $1860\text{ cm}^{-1}$ . Alkoxidliganden sind einfach negativ geladene  $\pi$ -Donoren ( $\pi^x$  mit  $0 < x < 4$ ) und können deshalb Metallzentren in hohen Oxidationsstufen mit freien  $d_n$ -Orbitalen stabilisieren, z. B. im  $d^0$ -Metallkomplex  $[\text{Mo}(\text{OMe})_6]^{[20]}$ . Der Alkoxidligand ist ein flexibler Donor, da  $\pi^x$  eine Funktion des M-O-C-Winkels ist, d. h. nähert sich der Winkel  $180^\circ$  und verfügt das Metall über leere  $d_n$ -Orbitale, strebt  $x$  dem Wert 4 zu. Der M-O-C-Winkel wird von sterischen und elektronischen Faktoren am Metall beeinflusst und kann auf eine Aufnahme oder Abspaltung von Substrat am Metallzentrum reagieren. Sterisch anspruchsvolle RO-Liganden benötigen im allgemeinen große M-O-C-Winkel. Falls am Metall gefüllte  $d_n$ -Orbitale vorhanden sind, werden sie durch Alkoxidliganden energetisch angehoben.

Alkoxid- und Carbonylliganden können symmetrische oder unsymmetrische Brückenpositionen einnehmen und auf der NMR-Zeitskala oft schnell zwischen Brücken- und terminalen Positionen wechseln. Die Anwesenheit von Brücken- statt terminaler OR-Gruppen bedingt nicht notwendigerweise eine veränderte Valenzelektronenzahl am Metallzentrum.

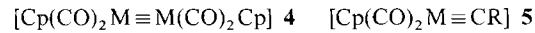
Es ist nahezu immer möglich, unter Einbeziehung von  $\pi$ -Bindungen ( $d_n \leftarrow p_\pi$ ) eine 18 Valenzelektronenschale für die frühen Übergangsmetalle in Alkoxidkomplexen zu erreichen, obwohl man beachten muß, daß die Elektronen der  $\pi$ -Bindungen am Liganden zentriert sind. In den LUMOs der Metallalkoxidkomplexe dominieren die d-Orbitale der Metalle. Daher verhalten sich diese Verbindungen in der Regel wie koordinativ ungesättigte und nehmen leicht Lewis-Basen auf. Im Gegensatz dazu sind Metallcarbonylkomplexe meist koordinativ gesättigt und nur durch Angriff am Carbonylkohlenstoffatom, d. h. nucleophilen Angriff am LUMO, oder durch vorangehende Dissoziation eines CO-Liganden zur Reaktion zu bringen. Der letztgenannte Prozeß kann thermisch, photochemisch oder durch Reaktion mit einem Reagens wie  $\text{Me}_3\text{NO}$  eingeleitet werden.  $\text{Me}_3\text{NO}$  wirkt dabei als Sauerstoffatomüberträger, und es entstehen  $\text{CO}_2$  und entweder ein ungesättigter Metallcarbonylcluster oder ein locker gebundenes  $\text{Me}_3\text{N}$ -Clusteraddukt. Metallalkoxidkomplexe gehen Substitutionsreaktionen leichter ein; sie sind sowohl nucleophil (am Metall) als auch elektrophil (am Sauerstoff) angreifbar, soweit nicht sterische Gründe dies unmöglich machen. Die Abspaltung von  $\text{RO}^\ominus$  wurde in unpolaren Kohlenwasserstoffen noch nie nachgewiesen und ist sicherlich kein wichtiger Reaktionsweg für Alkoxidkomplexe.

Sperrige OR-Liganden können ungewöhnlich niedrige Koordinationszahlen stabilisieren. Die koordinative Absättigung kann je nach Wahl von R auf die gewünschte Selektivität bei Reaktionen am Metallzentrum zugeschnitten werden. Dies entspricht der üblichen Verwendung von bestimmten  $\text{PR}_3^-$ - oder  $\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$ -Liganden, um den Zugang zur Koordinationssphäre eines Metalls zu steuern<sup>[21]</sup>.

## 2.2. Isolobal-Beziehungen

Für das Verständnis von Struktur und Reaktivität in der Organometallchemie war die Erkenntnis von Isolobal-Beziehungen zwischen metallorganischen und organischen Fragmenten wichtig<sup>[22]</sup>. Zwei Fragmente sind isolobal, wenn die

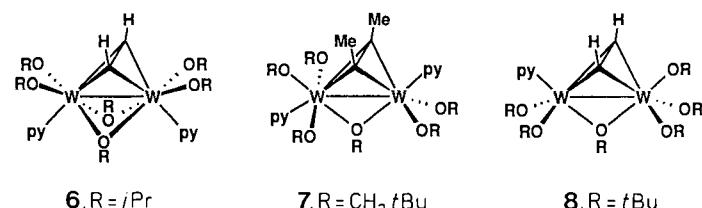
Zahl, die Symmetrieeigenschaften, die Besetzung mit Elektronen und die Energien ihrer Grenzorbitale ähnlich sind. So ist Methylen  $\text{CH}_2$  isolobal zu dem 16-Elektronenfragment  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ , und der dreikernige Carbonylcluster  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  ist ein metallorganisches Analogon zu Cyclopropan. Genauso sind  $\text{CH}$  und  $[\text{CpM}(\text{CO})_2]$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) und damit auch die Verbindungen  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ , **4** und **5** isolobal.



Auch das  $[\text{PtL}_2]$ -Fragment ist isolobal zu  $\text{CH}_2$ , und die Kombination von  $[\text{PtL}_2]$  mit Ethen oder Ethin zu  $[\text{L}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  bzw.  $[\text{L}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_2)]$  entspricht der Bildung von Cyclopropan bzw. Cyclopropen. Die Grenzen für eine erfolgreiche Kombination von isolobalen Fragmenten werden durch nicht zueinander passende Orbitalenergien oder durch sterische Faktoren gesetzt. Dies wurde beispielsweise so formuliert<sup>[23]</sup>: „A mouse and an elephant are isolobal in that they both have four legs and a tail. However, they do not mate, except with themselves“.

Die Untersuchung einiger Isolobal-Beziehungen von Alkoxidkomplexen sowie Molybdän- und Wolframkomplexfragmenten liefert wertvolle Informationen. Die  $[\text{M}(\text{OR})_3]$ -Einheit kann als 15-Elektronenfragment angesehen werden, wenn jeder Alkoxidligand als 4-Elektronendonator gezählt wird. Also sind die Verbindungen **1** anorganische Analoga zu Alkinen und Alkoxidanaloga zu den Verbindungen **4** ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>[24]</sup>. Ebenso sind die Alkylidinverbindungen  $[(t\text{BuO})_3\text{M}\equiv\text{CR}]^{[25, 26]}$  und **5**<sup>[27]</sup> isolobal.

Jedoch bestehen wegen der unterschiedlichen  $\pi$ -Donor/Acceptor-Eigenschaften der Liganden einige wichtige Unterschiede zwischen den Alkoxid- und Carbonylanaloga. Die Verbindungen  $[\text{M}_2(\text{OR})_6]$  können unter Bildung von  $[\text{M}_2(\text{OR})_6\text{L}_2]$  zwei neutrale Liganden koordinieren, wobei die  $\text{M}\equiv\text{M}$ -Bindung erhalten bleibt (siehe **3**), d. h. das  $[\text{M}(\text{OR})_3\text{L}]$ -Fragment ist isolobal zu  $[\text{M}(\text{OR})_3]$ . Die M-L- $\sigma$ -Bindung entsteht auf Kosten einer M-OR- $\pi$ -Bindung. Im Gegensatz dazu reagieren die Verbindungen **4** mit Lewis-Basen L zu  $[\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_4\text{L}_2]$  mit M-M-Einfachbindung. Die  $[\text{CpM}(\text{CO})_2\text{L}]$ -Einheit ist ein 17-Elektronenfragment und isolobal zum Methylradikal. Während  $[\text{Co}(\text{CO})_3]$  zu  $\text{CH}$  isolobal und das als Kombination von hypothetischem  $[(\text{CO})_3\text{Co}\equiv\text{Co}(\text{CO})_3]$  mit  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  beschreibbare Alkinaddukt  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)]$  zu Tetrahedran analog ist, enthalten die Alkinaddukte von **1** oft stabilisierende Lewis-Basen- und verbrückende Alkoxidliganden. Beispiele hierfür sind die Wolframkomplexe **6–8**<sup>[28]</sup>. Wiederum zeigt die zusätz-

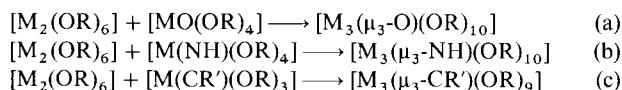


liche Koordination der Lewis-Basen an die Alkinaddukte die elektronische Flexibilität der Alkoxidliganden: 1. Die  $\pi$ -Bindung ( $\text{RO} \rightarrow \text{M}$ ) kann zugunsten einer  $\sigma$ -Donorbindung von Lewis-Basen ( $\text{L} \rightarrow \text{M}$ ) geopfert werden. 2. Der leichte Wech-

sel zwischen terminalen und Brückenpositionen ermöglicht die Optimierung von Metall-Metall- und Metall-Ligand-Bindungen.

### 2.3. Clustersynthesen

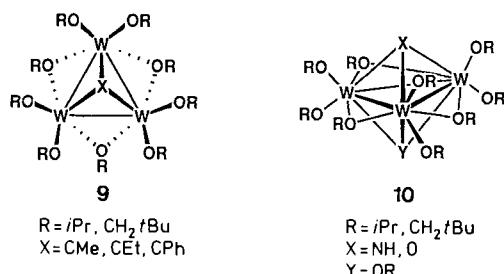
Die zweikernigen Komplexe **1** und ihre Lewis-Basen-Addukte sind nützliche Ausgangsmaterialien zur Synthese drei- oder vierkerniger Verbindungen. Die Synthesen ähneln verblüffend denen von Stone<sup>[29]</sup> für Metallcarbonylcluster, z. B. können oxo-,<sup>[30, 31]</sup> imido-,<sup>[32]</sup> und alkylidinüberdachte dreikernige Komplexe<sup>[33]</sup> gemäß den Gleichungen (a)–(c) erhalten werden. Gemischte Metalcluster  $M_2M'$  ( $M, M' = Mo, W$ ) können ähnlich synthetisiert werden.



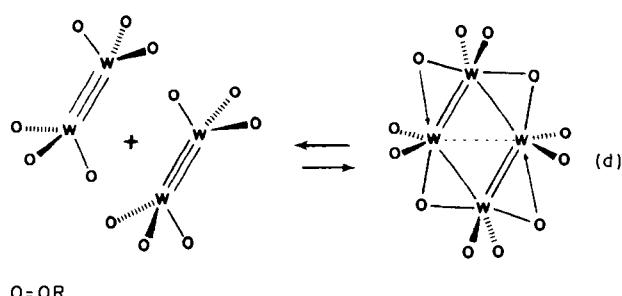
Diese Komproportionierungen werden durch die Natur von R sterisch begrenzt; sie können übrigens auch als Redoxreaktionen angesehen werden:



Die Strukturen der Clusterprodukte weisen, wie in **9** und **10** gezeigt, Alkoxidbrückenliganden auf.



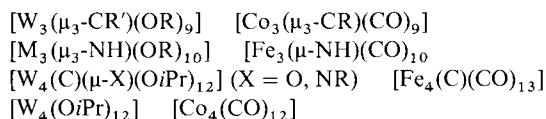
Auch eine reversible Kupplung von  $[\text{W}_2(\text{OR})_6]$ -Verbindungen zu  $[\text{W}_4(\text{OR})_{12}]$  ist möglich [Gl. (d)]<sup>[34–36]</sup>.



In anderen Fällen ist der Reaktionsweg zu Alkoxidclustern weniger gut definiert, so bei der Herstellung von  $[\text{W}_4(\text{OR})_{16}]$  aus  $[\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6]$  und ROH (R = Me, Et)<sup>[37]</sup>. Die  $\text{W}_4$ -Einheit in  $[\text{W}_4(\text{OR})_{16}]$  kann man sich zumindest formal durch Kupplung zweier  $[\text{W}_2(\text{OR})_8](M = M)$ -Einheiten entstanden denken [Gl. (e)].

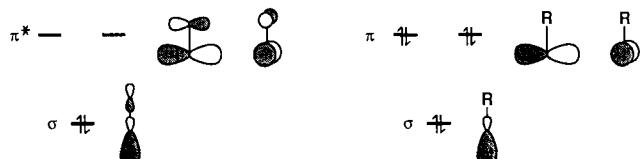


Bei der Solvolysen von  $[\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6]$  mit 2-Propanol entsteht der einzigartige Carbidcluster  $[\text{W}_4(\text{C})(\text{NMe})(\text{O}i\text{Pr})_{12}]$  mit den Metallatomen in hohen Oxidationsstufen; ein detaillierter Reaktionsweg kann hier ebenfalls noch nicht vorgeschlagen werden<sup>[38]</sup>. Dies ist häufig auch in der Carbonylclusterchemie der Fall, wenn Komplexe mit Carbido- oder Nitridoliganden entstehen. Dennoch gibt es Analogien zwischen den Strukturen einiger Alkoxid- und Carbonylcluster, z. B.



### 3. Beziehungen zwischen den elektronischen Strukturen ausgewählter Alkoxid- und Carbonylcluster

Die Diskussion der Rolle von Alkoxid- und Carbonylliganden als „π-Puffer“ wollen wir damit beginnen, die Grenzorbitale der freien CO- und  $\text{RO}^\ominus$ -Liganden zu betrachten. Sie sind in Schema 1 skizziert.



Schema 1. Grenzorbitale von CO (links) und  $\text{RO}^\ominus$  (rechts).

Die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs befinden sich bei  $\text{RO}^\ominus$  in einem tiefliegenden, sp-hybridisierten  $\sigma$ -Orbital und zwei höherliegenden  $p_\pi$ -Orbitalen. In einem Komplex mit linearer M-O-C-Anordnung sind diese höherliegenden  $p_\pi$ -Orbitale entartet, aber bei kleiner werdendem Winkel behält nur ein Orbital den reinen p-Charakter, das andere mischt mit dem s-Orbital des Sauerstoffs, und dadurch wird die Energie dieses  $\pi$ -Orbitals gesenkt. CO hat ein mit dem freien Elektronenpaar am C gefülltes  $\sigma$ -Orbital und leere entartete  $\pi^*$ -Orbitale.

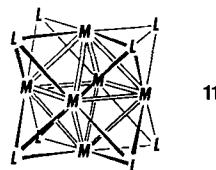
Also haben sowohl  $\text{RO}^\ominus$  als auch CO Grenzorbitale mit  $\sigma$ - und  $\pi$ -Symmetrie, so daß ähnliche Wechselwirkungen mit Metallatomen möglich sind. Der Hauptunterschied dieser Liganden besteht in der Besetzung der  $\pi$ -Orbitale mit Elektronen. Die leeren  $\pi^*$ -Orbitale von CO sind geeignet, Elektronendichte von elektronenreichen Metallen aufzunehmen, dagegen können die gefüllten  $p_\pi$ -Orbitale von  $\text{RO}^\ominus$  gut Elektronendichte an elektronenarme Metallzentren abgeben. Daneben existiert noch ein wichtiger Unterschied in den relativen Energien der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitale. Aufgrund der Elektronegativität von Sauerstoff sind die Orbitale seiner freien Elektronenpaare in  $\text{RO}^\ominus$  deutlich energieärmer als Metallorbitale außer bei sehr hoch oxidierten Metallzentren. Dagegen liegen die  $\pi^*$ -Orbitale von CO energetisch höher als die  $d_\pi$ -Orbitale der Metalle. Daher sind in Metallalkoxiden die Metall-Sauerstoff- $\pi$ -Bindungsorbitale ligandenzentriert, während die Metall-Carbonyl- $\pi$ -Bindungsorbitale in Metallcarbonylkomplexen hauptsächlich Metall- $d_\pi$ -Charakter haben.

Der Alkoxidligand entspricht wegen des flexiblen M-O-C-Winkels in gewisser Weise dem Nitrosylligand<sup>[39]</sup>, mit dem je-

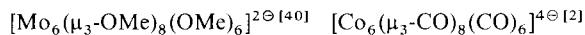
nach Elektronenbedarf des Metallzentrums lineare oder gewinkelte M-N-O-Einheiten entstehen. Eine gewinkelte M-O-C-Einheit führt zu einem Orbital mit s- und p-Charakter für das freie Elektronenpaar, das zur Bildung von Alkoxidbrücken prädestiniert ist.

### 3.1. $[M_6(\mu_3-L)_8L_6]^{n\ominus}$ -Cluster

Der zentrale  $[M_6(\mu_3-L)_8]$ -Kern **11** eines  $[M_6(\mu_3-L)_8L_6]^{n\ominus}$ -Clusters lässt sich folgendermaßen beschreiben: Ein Oktaeder von Metallatomen befindet sich innerhalb von kubisch angeordneten Liganden, die jede Dreiecksfläche des Okta-



eders überdachen. Die sechs terminalen Liganden (in **11** nicht gezeigt) sind an die Spitzen des  $M_6$ -Oktaeders gebunden. Diese grundlegende Clusterstruktur wird für Carbonyl- und Alkoxidcluster gefunden und ist ein guter Ausgangspunkt zum Vergleich der Cluster. Beispiele sind die Cluster



Die Bindung in diesen  $M_6$ -Clustern war Gegenstand zahlreicher theoretischer Untersuchungen, angefangen vom d-Orbital-Überlappungsmodell von *Cotton* und *Haas* bis zu ausgefächerten Methoden unter Verwendung der  $X_\alpha$ -SW-Dichtefunktionstechnik<sup>[41–48]</sup>. Erst kürzlich jedoch hat sich das Interesse auf die Rolle der  $\pi$ -Donor- und  $\pi$ -Acceptorliganden konzentriert<sup>[49–51]</sup>.

Die 30 Metallatomorbitale eines „nackten“  $M_6$ -Oktaeders mit überwiegend d-Charakter erzeugen dreizehn bindende ( $a_{1g} + a_{2u} + e_g + t_{1u} + t_{2u} + t_{2g}$ ) und siebzehn schwach antibindende Cluster-MOs ( $a_{2g} + e_g + e_u + t_{1g} + t_{2g} + t_{1u} + t_{2u}$ ). Die Besetzung dieser Clusterorbitale mit Elektronen hängt vom Metall ab. Aus Symmetriegründen sind die Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare in  $\sigma$ -Orbitalen der Liganden mit dem  $M_6$ -Clusterkern für Carbonyl- und Alkoxidliganden identisch. Die  $\sigma$ -Orbitale der sechs terminalen Liganden ( $a_{1g} + e_g + t_{1u}$ ) können mit radial nach außen gerichteten  $M_6$ -Clusterorbitalen wechselwirken, die der acht Brückenliganden ( $a_{1g} + a_{2g} + t_{1u} + t_{2g}$ ) mit den Clusterorbitalen, die sich vorwiegend aus den s- und p-Metallatomorbitalen ableiten.

Der Hauptunterschied zwischen Carbonyl- und Alkoxidliganden in der Metall-Ligand-Bindung kommt durch die Art der  $\pi$ -Wechselwirkung der acht Brückenliganden mit dem  $M_6$ -Clusterkern zustande. Die sechzehn  $\pi$ -Orbitale ( $e_g + e_u + t_{1g} + t_{2g} + t_{1u} + t_{2u}$ ) der acht Brückenliganden passen zu sechzehn der siebzehn schwach antibindenden Cluster-MOs des nackten  $M_6$ -Clusters. Das  $a_{2g}$ -Orbital des  $M_6$ -Clusters hat kein Gegenstück gleicher Symmetrie und bleibt bei der Wechselwirkung mit den Liganden unverändert. Dies ist schematisch im MO-Korrelationsdiagramm von Abbildung 2 dargestellt, das lediglich qualitativ die unterschiedlichen  $\pi$ -Wechselwirkungen von Carbonyl- und

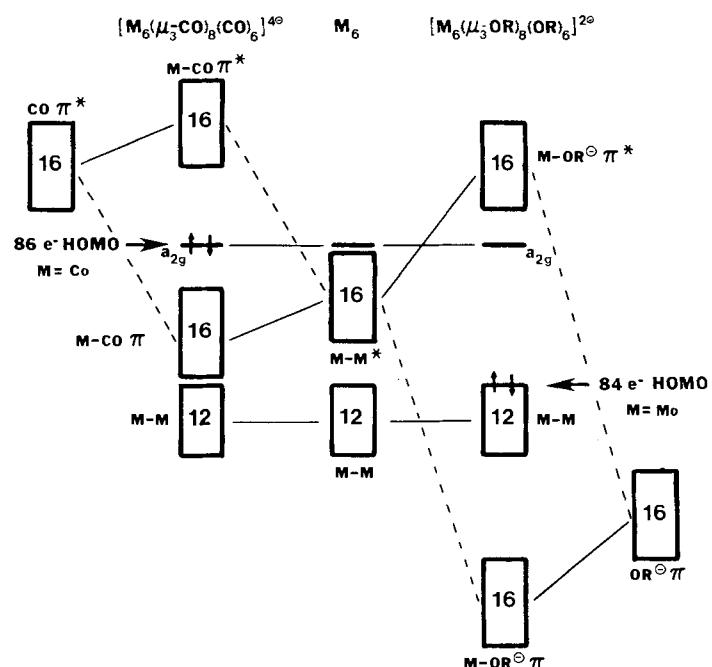


Abb. 2. Qualitatives MO-Korrelationsdiagramm, das die Wechselwirkung der sechzehn  $\pi$ -Orbitale der Brückenliganden mit den schwach antibindenden  $M_6$ -Cluster-MOs in  $[M_6(\mu_3-L)_8L_6]$ -Verbindungen zeigt. In der Mitte sind die Positionen der zwölf bindenden, der sechzehn antibindenden und des nichtbindenden Orbitals des  $M_6$ -Clusters dargestellt, nachdem die  $M-L-\sigma$ -Bindungen bereits berücksichtigt wurden. Links sind die Wechselwirkungen der leeren  $\text{CO}-\pi^*$ -Orbitale mit den sechzehn  $M-M$ -antibindenden Orbitalen gezeigt, die für  $M = \text{Co}$  zu einem 86-Elektronencluster führen. Rechts sind die Wechselwirkungen der gefüllten  $\text{OR}^\ominus-\pi$ -Orbitale mit den sechzehn  $M-M$ -antibindenden Orbitalen gezeigt, die für  $M = \text{Mo}$  einen 84-Elektronencluster ergeben.

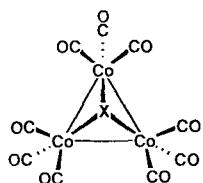
Alkoxidbrückenliganden mit oktaedrischen  $M_6$ -Clustern zeigen soll. Die Blöcke von  $M_6$ -Clusterorbitalen in der Mitte von Abbildung 2 repräsentieren die symmetrierelevanten Clusterorbitale, nachdem die  $M-L-\sigma$ -Bindungen bereits berücksichtigt wurden. Nur die Wechselwirkung mit  $\pi$ -Orbitalen ist dargestellt.

Im  $\text{Co}_6$ -Clusterkern von  $[\text{Co}_6(\mu_3-\text{CO})_8(\text{CO})_6]^{4\ominus}$  sind die siebzehn schwach antibindenden Clusterorbitale besetzt. Die Metall-Carbonyl- $\pi$ -Rückbindung stabilisiert sechzehn dieser antibindenden Clusterorbitale durch Übertragung von Elektronendichte in die  $\text{CO}-\pi^*$ -Orbitale. Nach *Mingos* und *Johnston*<sup>[51]</sup> führt der Abzug von Elektronendichte aus antibindenden Clusterorbitalen zu einer Verstärkung der Metall-Metall-Bindungen in Clustern später Übergangsmetalle. Im  $\text{Mo}_6$ -Clusterkern von  $[\text{Mo}_6(\mu_3-\text{OR})_8(\text{OR})_6]^{2\ominus}$  sind die entsprechenden antibindenden Clusterorbitale leer. Die Übertragung von Elektronendichte der Alkoxide bewirkt eine Destabilisierung der antibindenden Clusterorbitale, die energetisch über die Grenzorbitalregion hinaus angehoben werden. Dies führt letztlich dazu, daß sechzehn  $M-M$ -antibindende MOs durch sechzehn bindende, ligandenzentrierte Orbitale ersetzt werden. Der Unterschied in der Zahl der Clusterelektronen (86 für Carbonyl-, 84 für Alkoxidcluster) schließlich bedeutet eine unterschiedliche Besetzung des nichtbindenden  $a_{2g}$ -Clusterorbitals.

### 3.2. Alkylidin-überdachte Cluster

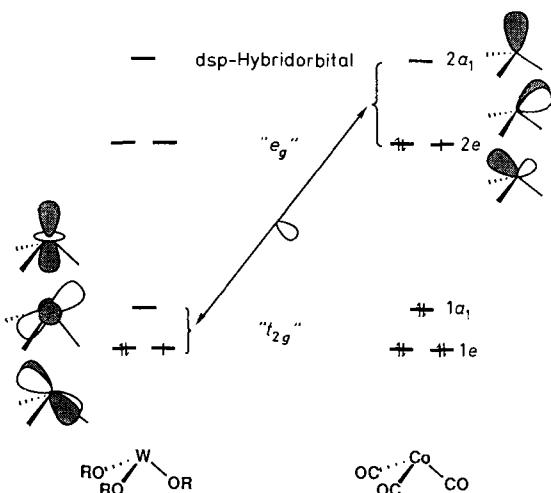
Cobalt und Wolfram bilden die Ethylidincluster **12**<sup>[52–57]</sup> bzw. **9** ( $X = \text{CMe}$ )<sup>[33]</sup>. Beide Verbindungen haben nicht nur

ähnliche Summenformeln, sondern auch die gleiche Symmetrie (annähernd  $C_{3v}$ ), obwohl die unmittelbaren Koordinationssphären der Metallatome recht unterschiedlich sind.



12, X = CMe

Die Cluster stehen über einen  $d^3$ - $d^9$ -„Lückenformalismus“<sup>[58]</sup> zueinander in Beziehung, und die die Cluster aufbauenden Grenzorbitale der  $ML_3$ -Fragmente sind isolobal (Schema 2).



Schema 2. Grenzorbitale der Clusterfragmente  $W(OR)_3$  und  $Co(CO)_3$ .

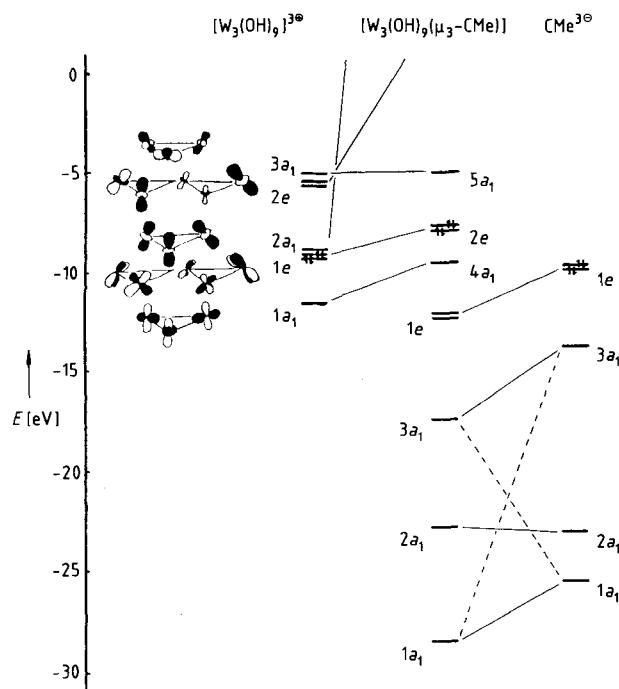
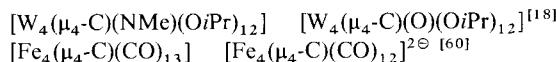


Abb. 3. MO-Korrelationsdiagramm [58], das die Bildung von  $[W_3(\mu_3\text{-CMe})(\text{OH})_9]^{3+}$  aus den Fragmenten  $[W_3(\text{OH})_9]^{3+}$  und  $\text{CMe}^{3+}$  zeigt. Als Struktur des Clusters wurde die aus der Kristallstrukturanalyse von 9 (X = CMe, R = iPr) bekannte angenommen.

Die Grenzorbitale von  $ML_3$ -Fragmenten mit  $C_{3v}$ -Symmetrie sind bekannt<sup>[59]</sup>. Es sind die energetisch tiefliegenden 1a<sub>1</sub>- und 1e-Orbitale, die vom oktaedrischen  $t_{2g}$ -Satz übriggeblieben sind, und die energetisch hochliegenden 2a<sub>1</sub>- und 2e-Orbitale, wobei das 2a<sub>1</sub>-Orbital ein „dsp“-Hybridorbital ist und das 2e-Orbital vom oktaedrischen  $e_g$ -Satz herrührt. Die für Bindungen zur Verfügung stehenden drei Valenzelektronen befinden sich bei einem d<sup>3</sup>-Fragment formal in den tieferliegenden 1a<sub>1</sub>- und 1e-Orbitalen, bei einem d<sup>9</sup>-Fragment dagegen in den höherliegenden 2a<sub>1</sub>- und 2e-Orbitalen.

Die MO-Korrelationsdiagramme für die Kombinationen der  $[W_3(\text{OH})_9]^{3+}$ - und  $[Co_3(\text{CO})_9]^{3+}$ -Grenzorbitale mit den Orbitalen von  $\text{CMe}^{3+}$  zeigen die Abbildungen 3 bzw. 4. Das Aussehen der jeweils wesentlichen Metallkomplexfragmentorbitale ist links in den Korrelationsdiagrammen eingezeichnet.

In beiden Clustern ist die „Erinnerung“ an die oktaedrische Herkunft der  $ML_3$ -Fragmente noch vorhanden. Die  $C_{3v}$ -Symmetrie von 9 und 12 führt zu Orbitalen mit  $a$ - und  $e$ -Symmetrie. Im Wolframcluster werden die energieärmeren  $a$ - und  $e$ -Orbitale, im Cobaltcluster mit 24 Metallelektronen die energiereicheren  $a$ - und  $e$ -Orbitale zur M-M- und M-C(Akylidin)-Bindung benutzt. Eine ähnliche Beziehung für M-M- und M-C(Carbid)-Bindungen wird in folgenden Carbidoclustern beobachtet:



Ein wesentlicher Unterschied, den der Vergleich der  $M_3(\mu\text{-CR})$ - und  $M_4(\mu\text{-C})$ -Cluster von frühen und späten Übergangsmetallen enthüllt, sind die unterschiedlichen Energien der Clustergrenzorbitale. Trotz der formal höheren Oxidationsstufe der Metallatome in Clustern von frühen Übergangsmetallen sind beispielsweise die Wolframorbitale

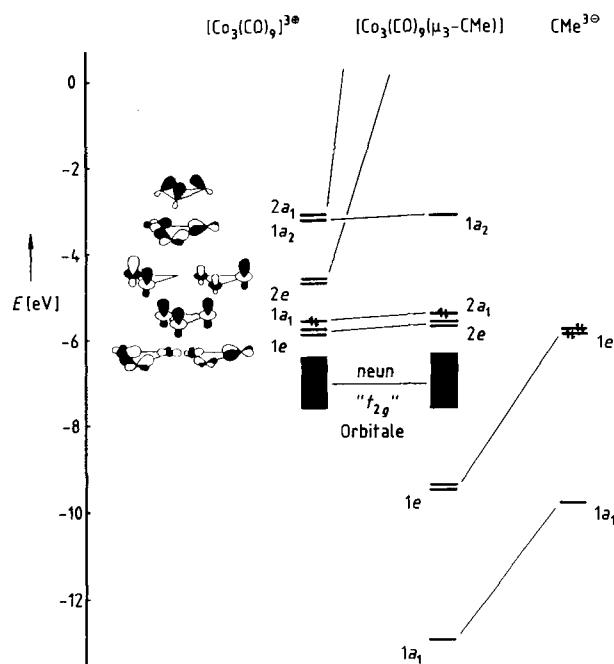
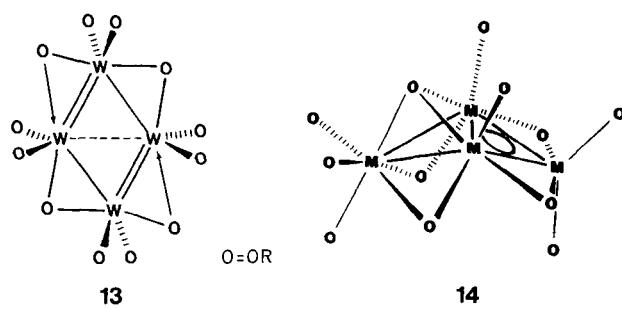


Abb. 4. MO-Korrelationsdiagramm [58], das die Bildung von 12 aus den Fragmenten  $[Co_3(\text{CO})_9]^{3+}$  und  $\text{CMe}^{3+}$  zeigt.

den Carbid- oder Alkylidinkohlenstofforbitalen energetisch ähnlicher als Eisenorbitale. Folglich wechselwirkt in den  $W_4(\mu_4\text{-C})$ -Clustern das Kohlenstoff-2s-AO deutlich mit den Metallatomorbitalen<sup>[18]</sup>, während eine solche Wechselwirkung in den  $Fe_4(\mu_4\text{-C})$ -Carbonylclustern nicht beobachtet wird<sup>[61, 62]</sup>. In den Alkylidinverbindungen zeigt sich die stärkere  $W_3\text{-CR}$ -Bindung deutlich in einer entsprechenden Rehybridisierung des Alkylidinkohlenstoffatoms<sup>[58]</sup>: In **12** ist das Alkylidinkohlenstoffatom praktisch sp-hybridisiert<sup>[54–57]</sup>, in **9** ( $X = \text{CMe}$ ) dagegen sp<sup>3</sup>-hybridisiert. Somit werden der Kohlenstoff-2s-Charakter des  $3a_1$ -Orbitals des Alkylidinfragments auf das  $1a_1$ -MO und der Kohlenstoff-2p<sub>z</sub>-Charakter auf das  $3a_1$ -MO übertragen (Abb. 3).

### 3.3. $[\text{ML}_3]_n$ -Cluster

Ein letzter Vergleich zwischen den d<sup>3</sup>-[M(OR)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> und d<sup>9</sup>-[Co(CO)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>-Fragmenten betrifft den sterischen Einfluß von Alkoxidliganden. Der hypothetische Carbonylkomplex  $[(\text{CO})_3\text{Co} \equiv \text{Co}(\text{CO})_3]$  ist bezüglich  $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$  nicht stabil; dagegen können Verbindungen  $[(\text{RO})_3\text{M} \equiv \text{M}(\text{OR})_3]$  **1** durch sperrige Gruppen R, z.B. *t*Bu, stabilisiert werden. Nimmt die Größe von R ab, dimerisieren die Verbindungen  $[\text{W}_2(\text{OR})_6]$  zu Verbindungen, die im Gegensatz zu  $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$  kein tetraedrisches M<sub>4</sub>-Zentrum enthalten. Für R = *i*Pr, Cyclopentyl entstehen verzerrt rhomboedrische M<sub>4</sub>-Zentren **13** mit alternierend kurzen (2.50 Å) und langen (2.71 Å) M-M-Bindungen, die formal M-M-Doppel- bzw. -Einfachbindungen entsprechen<sup>[34, 35]</sup>. Dies ist natürlich eine vereinfachte Beschreibung, denn es gibt bedeutende Wechselwirkungen zwischen den nicht direkt gebundenen Wolframatenen, wie der kurze diagonale M-M-Abstand von 2.8 Å zeigt.



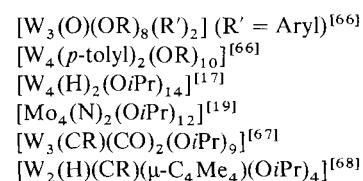
Bei sterisch weniger anspruchsvollen Resten R ( $\text{CH}_2\text{iPr}$ , Cyclohexylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclobutylmethyl) entstehen Verbindungen des Typs **14** mit einer Schmetterlingsstruktur aus Metallatomen, in der eines der Metallatome oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben ist<sup>[63]</sup>.

Diese Strukturen veranschaulichen einen wichtigen Punkt: In der Chemie der Molybdän- und Wolframalkoxidcluster ist die Bedeutung der Metall-Sauerstoff-Bindung sicherlich genauso groß wie die der Metall-Metall-Bindung. Die beobachteten Strukturen weisen darauf hin, daß das Gleichgewicht zwischen M-O- und M-M-Bindungen in Alkoxidkomplexen sehr empfindlich auf die sterischen Erfordernisse der Alkoxidliganden reagiert.

## 4. Die Organometallchemie von Metallalkoxidclustern

Die Molybdän- und Wolframalkoxidcluster bieten viele Möglichkeiten zur Entwicklung einer reichhaltigen Organometallchemie<sup>[64, 65]</sup>:

1. Durch den Alkoxidliganden kann der Zugang zum Metallzentrum substratselektiv eingestellt werden.
2. Die Metallatome sind Lewis-Säure-Zentren und die M-M-Bindungen liefern Elektronen für  $\pi$ -saure Substrate.
3. Alkoxidliganden sind elektronisch flexibel, sie können leicht zwischen terminalen und Brückenpositionen wechseln, und ihre Elektronendonoreigenschaften können durch Variation von R gesteuert werden. Substrataufnahme oder -abgabe kann einen Wechsel des M-O-C-Winkels oder einen Wechsel zwischen terminaler und Brückenposition bewirken.
4. Es existieren jetzt Syntheseverfahren, mit denen eine Vielzahl von funktionellen Gruppen in Alkoxidcluster eingebaut werden kann, z.B.



5. Im Gegensatz zu den meisten metallorganischen Systemen ist es hier nicht nötig, chemisch oder physikochemisch eine reaktive Zwischenstufe zu erzeugen. Beispielsweise sind die Fragmente  $[\text{Cp}_2^*\text{M}]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Mo}, \text{W}$ ),  $[\text{CO}_2(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{CpCo}]$ ,  $[\text{PtL}_2]$  und  $[\text{Cp}^*\text{IrL}]$  keine isolierbaren Verbindungen oder gar lagerfähig<sup>[69]</sup>, sondern werden aus Vorläuferkomplexen *in situ* hergestellt. Dagegen können die Verbindungen **1** isoliert werden und haben genau definierte elektronische Strukturen mit metallzentrierten HOMOs und LUMOs<sup>[70]</sup>.

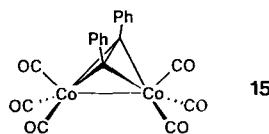
Die Bedeutung der Alkoxidliganden als Hilfsliganden in der Organometallchemie der frühen Übergangsmetalle sowie der Lanthanoide und Actinoide wurde bereits früher hervorgehoben<sup>[65]</sup>. Auch die Reaktionen von  $[\text{M}_2(\text{OR})_6]$ -Verbindungen mit Substanzen, die C-O-, C-C- und C-N-Dreifachbindungen aufweisen, wurden schon ausführlich beschrieben<sup>[71–73]</sup>. Hier wollen wir uns auf die Reaktionen von Alkinen und Ethylen mit  $[\text{W}_2(\text{OR})_6]$ -Verbindungen und auf einen Vergleich mit den entsprechenden Reaktionen an zwei- und dreikernigen Carbonylclustern beschränken.

### 4.1. Alkinderivate

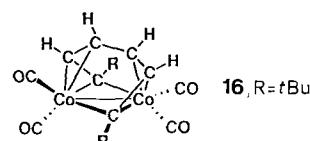
Schon 1968 wurde geschrieben „The sticky brown soups formed in the reactions between acetylenes and metal carbonyls yield an amazing variety of complexes including many of the organometallic exotica“<sup>[74]</sup>. Bei diesen Reaktionen entstehen sowohl  $\eta^2$ - und  $\mu$ -Alkinkomplexe als auch Produkte aus Alkin-Alkin- und Alkin-Carbonyl-Kupplungsreaktionen, z.B.  $\eta^4$ -Cyclobutadien-,  $\mu$ -Metallacyclopentadien- und Cyclopentadienonkomplexe.

Die erste strukturelle Charakterisierung eines  $\text{M}_2(\mu\text{-alkin})$ -Addukts (**15**) wurde 1959 von Sly beschrieben<sup>[75]</sup>. **15**

war durch die Reaktion von  $[Co_2(CO)_8]$  mit Diphenylacetylen hergestellt worden<sup>[76]</sup>.

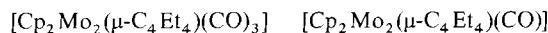


Mills und Robinson<sup>[77]</sup> beschrieben 1964 die Struktur von **16**. Es war die erste strukturelle Charakterisierung eines Produkts, das sich aus der Kupplung von drei Alkinen – einem *tert*-Butylacetylen- und zwei Acetylen-Molekülen, die einen „Flyover-Liganden“ bilden – ableitet.



In Reaktionen von  $[Co_2(CO)_8]$  mit Alkinen ist die Aufnahme von Alkinliganden mit dem Verlust von Carbonylliganden verbunden. Da ein senkrecht zur M-M-Achse gebundener Alkinligand (siehe **15**) ein 4-Elektronendoron ist, gehen zwei Carbonylliganden verloren, und die Anzahl der Elektronen in  $[Co_2(CO)_8]$  und Verbindungen vom Typ **15** ist dieselbe. Weitere Alkinaufnahme erfordert wiederum CO-Eliminierung, außer es tritt eine Alkin-Carbonyl-Kupplung ein.

Die Bildung von **15** könnte man sich formal als Addition des Alkins an das hypothetische  $[(CO)_3Co \equiv Co(CO)_3]$  vorstellen. Dieser Weg ist für die Bildung von Verbindungen des Typs **15** recht unwahrscheinlich, es wurde aber nachgewiesen, daß bestimmte Alkine direkt mit Verbindungen des Typs **4** zu den entsprechenden Alkinaddukten  $[Cp_2(CO)_4M_2(\mu-C_2R_2)]$ , in denen die C-C- und die M-M-Achse senkrecht zueinander sind, reagieren<sup>[78, 79]</sup>. Dieselben Verbindungen wurden zuerst in Reaktionen von  $[Cp(CO)_3M - M(CO)_3Cp]$  mit Alkinen unter Bedingungen synthetisiert, in denen die Eliminierung von Carbonylliganden begünstigt ist<sup>[80]</sup>. Muettteries und Slater<sup>[81, 82]</sup> zeigten dann, daß  $[Cp_2(CO)_4Mo_2(\mu-C_2Et_2)]$  mit Diethylacetylen bei drastischeren Bedingungen ( $T > 100^\circ C$ ) unter stufenweiser Eliminierung von Kohlenmonoxid zu folgenden Komplexen weiterreagiert:

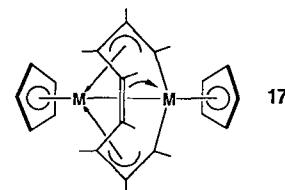


Schließlich ist noch erwähnenswert, daß auch Verbindungen ohne irgendwelche Carbonylliganden, dafür aber mit einem  $\mu-C_8R_8$ -Liganden, der durch die Kupplung von vier Alkinen entstand, isoliert wurden (**17**)<sup>[83]</sup>.

Ursprünglich wurden diese Komplexe bei Reaktionen von Alkinen mit  $[Cp_2Mo_2(CO)_4]$  erhalten, aber später wurde auch eine Synthese mit hohen Ausbeuten ausgehend von einem einkernigen Komplex entdeckt<sup>[84]</sup>. Diese stufenweise Kupplung von Alkinen an einem Dimetallzentrum erinnert an eine Alkinpolymerisation, jedoch wurde die katalytische Abspaltung des  $\mu-C_xR_x$ -Liganden vom Dimetallzentrum

nicht erreicht. Wegen der beim Aufbau des  $C_xR_x$ -Liganden sukzessiv abgespaltenen CO-Liganden würde die Eliminierung von  $C_xR_x$  einen koordinativ ungesättigten und vermutlich sehr energiereichen Dimetallkomplex zurücklassen.

Bei Reaktionen von Alkinen mit Verbindungen **1** werden die Alkoxidliganden nicht abgespalten, sondern bleiben an das Metallzentrum gebunden und beeinflussen daher nicht elektronisch, wohl aber durch ihren sterischen Raumbedarf wesentlich den Verlauf der Reaktion. Die sperrigen *t*BuO-Li-



ganden beispielsweise verhindern eine stabile Koordination aller Alkine, außer desjenigen mit dem geringsten Raumbedarf:  $C_2H_2$ . Die Verbindungen  $[Mo_2(OtBu)_6(C_2H_2)]$ <sup>[85, 86]</sup> und **8**<sup>[28]</sup> wurden in Lösung charakterisiert, und von **8** wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt<sup>[28]</sup>. Der dabei ermittelte C-C-Abstand im  $\mu-C_2H_2$ -Liganden ist mit  $1.44(1)$  Å der längste, der je für einen  $\mu-C_2R_2$ -Liganden gefunden wurde. Dieser Abstand ähnelt demjenigen im tetraedrischen  $C_4(tBu)_4$ -Gerüst ( $1.48(1)$  Å)<sup>[87]</sup>.

Der typische C-C-Abstand im  $\mu-C_2R_2$ -Liganden einer zweikernigen Carbonylverbindung beträgt ca.  $1.34(2)$  Å<sup>[88]</sup>. Die in der Nähe von Schwermetallatomen bestimmten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände sind jedoch mit Standardabweichungen von 0.01 bis 0.03 Å behaftet, was zu Problemen bei der Festlegung signifikanter Unterschiede zwischen den  $M_2(\mu-C_2R_2)$ -Verbindungen führt. Aus diesem Grund benutzten wir die NMR-Spektroskopie zur Untersuchung der C-C-Bindung in  $M_2(\mu-C_2H_2)$ -Verbindungen.

Die  $^{13}C$ - $^{13}C$ -Kopplungskonstanten von einigen Verbindungen mit  $\mu-C_2H_2$ -Liganden wurden durch die Simulation von AA'XX'-NMR-Spektren ( $^{13}C$  und  $^1H$ ) bestimmt, die mit  $^{13}C$ -markierten Verbindungen erhalten wurden;  $^{13}C$  bedeutet dabei 90 Mol-%  $^{13}C$ . Wie Tabelle 1 zeigt, ist der

Tabelle 1. C-C-Abstände und  $^{13}C$ - $^{13}C$ -Kopplungskonstanten von Tetra-*tert*-butyltetrahedran und Komplexen mit  $M_2(\mu-C_2H_2)$ -Struktur.

Verbindung	d(C-C) [Å]	$^{1}J_{^{13}C, ^{13}C}$ [Hz]	Lit.
$C_4(tBu)_4$	1.48(1)	9.2	[87, 89]
$[W_2(OtBu)_6(py)(C_2H_2)]$ <b>8</b>	1.44(1)	10.3	[28, 86]
$[W_2(OiPr)_6(py)_2(C_2H_2)]$ <b>6</b>	1.39(2)	11.4	[28, 86]
$[W_2(OCH_2tBu)_6(py)_2(C_2H_2)]$	1.39(2)	19.0	[28]
$[Mo_2(OtBu)_6C_2H_2]$	—	23.2	[86]
$[Mo_2(OiPr)_6(py)_2(C_2H_2)]$	1.368(6)	28.2	[101, 86]
$[Mo_2(Cp)_2(CO)_4(C_2H_2)]$	1.337(5)	43.4	[86]
$[Co_2(CO)_6(C_2H_2)]$	1.327(6)	56.0	[86] [a]

[a] Der angegebene Abstand gilt für die sehr ähnliche Verbindung  $[Co_2(CO)_4(PMe_3)_2(\mu-C_2H_2)]$ : S. Aime, D. Osella, E. Giamello, G. Granozzi, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) C1.

C-C-Abstand näherungsweise umgekehrt proportional zur Größe von  $^{1}J_{^{13}C, ^{13}C}$ . Dem Wert für  $C_4(tBu)_4$ <sup>[89]</sup> kommt nur die Verbindung **8**<sup>[28]</sup> nahe. Am wichtigsten an den Daten in Tabelle 1 ist die Erkenntnis, daß Carbonylverbindungen erheblich größere Werte für  $^{1}J_{^{13}C, ^{13}C}$  zeigen als Alkoxidverbin-

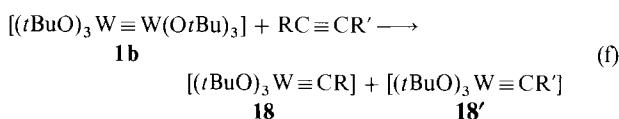
dungen. Weiterhin ist bei gegebenem Alkoxidligand  ${}^1J_{^{13}C, {}^{13}C}$  für Molybdänkomplexe größer als für Wolframkomplexe. Aus den Ergebnissen der Kristallstruktur- und NMR-Untersuchungen schließen wir, daß die Alkoxidkomplexe koordinierte Alkine stärker reduzieren als ihre Carbonylanaloga, d.h. die  $\pi$ -Rückbindung der Metallalkoxidfragmente ist besser als die der Metallcarbonylfragmente.

Wir haben die Bindungsverhältnisse in  $M_2(\mu\text{-}C_2H_2)$ -Verbindungen mit Alkoxid- und Carbonylliganden<sup>[86]</sup> mit Fenske-Hall-MO-Rechnungen<sup>[90]</sup> untersucht. Rein qualitativ betrachtet sind die Verhältnisse für Alkoxid- und Carbonylverbindungen sehr ähnlich, jedoch ergeben sich Unterschiede aufgrund der relativen Orbitalenergien der Metallfragmente. Obwohl die Metallatome der Alkoxidverbindungen formal die höheren Oxidationsstufen aufweisen, wechselwirken ihre  $d_{\pi}$ -Orbitale besser mit den  $C_2\text{-}\pi^*$ -Orbitalen. Diese Wechselwirkung ist für W größer als für Mo und wird durch die  $p_{\pi}$ -Orbitale der freien Elektronenpaare der Alkoxidliganden unterstützt, weil die  $p_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ -Donorbindung zwischen Sauerstoff und Metall die Energie der Metall- $d_{\pi}$ -Orbitale erhöht. Das Gegenteil ist bei den Carbonylverbindungen der Fall, bei denen die  $d_{\pi}\text{-}\pi^*$ -Wechselwirkungen mit CO die Energien der Metall- $d_{\pi}$ -Orbitale erniedrigen.

Die Bedeutung der Alkoxid- $\pi$ -Donoreigenschaften haben wir mit der Methode der „eingefrorenen“  $\pi$ -Orbitale rechnerisch erfaßt<sup>[91]</sup>. Dabei wird die Mulliken-Besetzung der  $\mu\text{-}C_2$ -Einheit in zwei getrennten Rechnungen bestimmt, einmal nur unter Berücksichtigung der Sauerstoff-Metall- $\sigma$ -Wechselwirkungen und das andere Mal unter Einbeziehung von Sauerstoff- $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen. Die Berücksichtigung der Sauerstoff-Metall- $\pi$ -Wechselwirkungen bewirkt eine Zunahme der Mulliken-Besetzung des  $C_2\text{-}\pi^*$ -Orbitals; diese ist ein Kriterium für die Stärke der  $d_{\pi}\text{-}\pi^*$ -Rückbindung oder mit anderen Worten für das Ausmaß der Alkinreduktion.

Die Fähigkeit der  $\pi$ -Rückbindung von Dimolybdän- und Diwolframzentren zu Acceptorliganden wird vielleicht am eindrucksvollsten deutlich in den bemerkenswert niedrigen  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Werten in  $[M_2(\text{OtBu})_6(\mu\text{-CO})]$ -Verbindungen: 1670 und  $1580\text{ cm}^{-1}$  für M = Mo bzw. W<sup>[92]</sup>. Diese Werte zeigen einerseits, daß die Rückbindung für W größer ist als für Mo, und zum anderen liegen sie weit unter den  $\tilde{\nu}_{(\text{CO})}$ -Werten aller bekannten  $\mu_2\text{-CO}$ -Carbonylverbindungen<sup>[93]</sup>.

Das einzigartige Ausmaß der Bindung zwischen  $M_2$ -Orbitalen und dem Substrat- $\pi^*$ -Orbital wird auch in den Reaktionen zwischen Alkinen und **1b** deutlich, in denen eine Metathese von  $W \equiv W$ - und  $C \equiv C$ -Bindungen eintritt [Gl. (f)]<sup>[25, 94]</sup>. Diese Reaktion wurde ausführlich von Schrock et al. untersucht, und einige der Produkte **18** werden als Katalysatoren für die Alkin-Metathese<sup>[95, 96]</sup> eingesetzt.



Eine eindeutige Beziehung zwischen  $W_2(\mu\text{-}C_2R_2)$ - und W-Alkylidinverbindung wurde erstmals bei **8** beobachtet, das mit **18** ( $R = H$ ) im Gleichgewicht steht<sup>[28]</sup>. Letztere Verbindung ist nicht isolierbar, kann aber als Chinuclidin-Addukt **18**·Chinuclidin ( $R = H$ ) stabilisiert und kristallisiert werden<sup>[94]</sup>. In der Folgezeit konnten Beweise für weitere

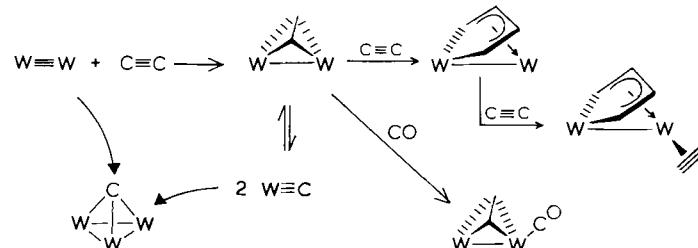
Gleichgewichte [Gl. (g)] mit anderen Alkoxidliganden ( $\text{OCET}_3$ ,  $\text{O}i\text{Pr}$ ,  $\text{OCH}_2t\text{Bu}$ ) und Alkinen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{Me}_2$  und  $\text{C}_2\text{Et}_2$ ) gesammelt werden<sup>[72, 97, 98]</sup>.



Die Metathesereaktion (f) kann als oxidative Spaltung der  $M \equiv M$ -Bindung angesehen werden. Nach dieser Beschreibung werden die beiden Metallatome von der Oxidationsstufe III nach VI oxidiert und das Alkin durch sechs Elektronen zu zwei  $RC^{3-}$ -Liganden reduziert. Genauso kann das Gleichgewicht (g) als interne Redoxreaktion angesehen werden, wie es analog in der Metall-Schwefel-Chemie<sup>[99]</sup> bereits beschrieben ist.

Gibt man starke Lewis-Basen zu einer Gleichgewichtsmischung (g) von W-Alkylidin- und  $W_2(\mu\text{-}C_2R_2)$ -Verbindung, so bilden sie Addukte mit dem Alkylidinkomplex. Dagegen reagieren  $\pi$ -Acceptorliganden wie CO oder Alkin bevorzugt mit der  $W_2(\mu\text{-}C_2R_2)$ -Verbindung und verschieben das Gleichgewicht (g) nach rechts<sup>[97, 98]</sup>. Tatsächlich reagieren alle Verbindungen  $[W_2(\text{OR})_6(\mu\text{-}C_2R'_2)]$  mit Alkinen unter Alkin-Alkin-Kupplung<sup>[72, 100]</sup>.

Eine Zusammenfassung der Reaktionen von Alkinen mit  $[W_2(\text{OR})_6]$ -Verbindungen zeigt Schema 3. Bei sterisch weniger anspruchsvollen Alkoxidliganden wie  $Oi\text{Pr}$  und  $\text{OCH}_2t\text{Bu}$  können Verbindungen  $[W_2(\text{OR})_6(\mu\text{-}C_4R'_4)(\eta^2\text{-}C_2R'_2)]$  mit  $R' = \text{Me}, \text{Et}$  isoliert werden<sup>[100]</sup>. Die Reaktionsfolge deutet auf eine Alkinpolymerisation hin. Jedoch lassen



Schema 3. Reaktionen von  $[W_2(\text{OR})_6]$  mit Alkinen.

sich von Wolfram in der Praxis koordinierte Kohlenwasserstoffliganden kaum abspalten, aber die entsprechenden  $[\text{Mo}_2(\text{OR})_6]$ -Verbindungen katalysieren die Alkintrimerisierung, und die Verbindungen  $[\text{Mo}_2(\text{OR})_6(\mu\text{-}C_2R'_2)]$  und  $[\text{Mo}_2(\text{OR})_6(\mu\text{-}C_4R'_4)]$  wurden als Zwischenstufen des Katalysecyclus identifiziert<sup>[101]</sup>. Dieser Katalysecyclus steht im Gegensatz zu dem von Alkin-Alkin-Kupplungsreaktionen an zweikernigen Carbonylkomplexen.

## 4.2. Ethylenaktivierung

Das klassische Beispiel der Ethylenaktivierung an einem Metallcarbonylcluster ist die Reaktion von  $\text{C}_2\text{H}_4$  mit  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ <sup>[102]</sup>. Ursprünglich wurde die Reaktion bei höherer Temperatur ( $125^\circ\text{C}$ , 1 atm  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) ausgeführt, was zur Isolierung des  $\mu$ -Vinylidenkomplexes **19**<sup>[103]</sup> führte. Unter diesen Bedingungen wurden keine Zwischenprodukte entdeckt. Wahrscheinlich waren die relativ drastischen Bedingungen zur CO-Abspaltung nötig, an die sich dann die Ethylenkoordination und die C-H-Aktivierung anschlossen. In

einer Vielzahl von Experimenten wurde dieses Reaktionsschema bestätigt. Beispielsweise reagierte die gegenüber Substitutionsreaktionen labile Verbindung **20**<sup>[104]</sup> mit Ethylen unter wesentlich milderden Bedingungen (25 °C) zu **21**, dem ersten Ethylenaddukt in der Carbonylclusterchemie. Das wahrscheinlich auftretende Hydrido-Vinyl-Zwischenprodukt **22**<sup>[105, 106]</sup> wurde auch in Reaktionen von „ungesättigtem“ [H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>] mit Ethylen<sup>[107, 108]</sup> und Acetylen<sup>[107]</sup> erhalten.

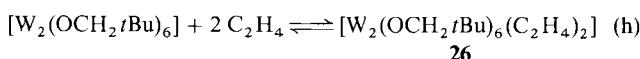
[H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (μ-CCH <sub>2</sub> )(CO) <sub>9</sub> ]	<b>19</b>
[Os <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> (NCMe)]	<b>20</b>
[Os <sub>3</sub> (η <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(CO) <sub>11</sub> ]	<b>21</b>
[HO <sub>3</sub> (μ-CHCH <sub>2</sub> )(CO) <sub>9</sub> ]	<b>22</b>
[Re <sub>2</sub> (H)(μ-alkenyl)(CO) <sub>8</sub> ]	<b>23</b>

Die lichtinduzierten Reaktionen zwischen  $[Re_2(CO)_{10}]$  und Alkenen bei 22 °C, die zu **23** führen, sind gute Beispiele für die photolytische Alkenaktivierung<sup>[109]</sup>. In diesen Untersuchungen wurden keine Zwischenprodukte entdeckt, aber vermutlich induziert die Photolyse die Abspaltung eines CO-Liganden unter Bildung ungesättigter Verbindungen wie  $[Re_2(CO)_8]$ , die schnell mit Alkenen reagieren.

Diese Reaktionen von Carbonylkomplexen können mit den in diesem Aufsatz zusammengefaßten Reaktionen von  $[W_2(OR)_6]$ -Verbindungen mit Ethylen verglichen werden. Letztere verlaufen unter milden Bedingungen ( $-78$  bis  $0^\circ C$ ,  $\leq 1$  atm  $C_2H_4$ ) und zeigen eine bemerkenswerte Empfindlichkeit gegenüber sterischen Einflüssen der Alkoxidliganden. Dies belegen folgende experimentelle Beobachtungen<sup>[103]</sup>: 1.  $[W_2(OBu)_6]$  **1b** reagiert bei  $22^\circ C$  in organischen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Hexan) nicht mit Ethylen (1 atm); 2.  $[W_2(O\text{-cyclohexyl})_6]$  reagiert bei  $22^\circ C$  in organischen Lösungsmitteln langsam mit Ethylen (1 atm) zu **24** und Ethan ohne Hinweis auf irgendein Zwischenprodukt; 3.  $[W_2(OiPr)_6]$  reagiert bei  $0^\circ C$  in organischen Lösungsmitteln mit Ethylen (1 atm) zum formalen Trisethylen-Addukt **25**<sup>[110]</sup>; 4. unter ähnlichen Bedingungen reagiert  $[W_2(OCH_3iBu)_6]$  zum Bisethylen-Addukt **26**<sup>[111]</sup>.

$[W_2(O\text{-cyclohexyl})_6(\mu\text{-CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]$	24
$[W_2(OiPr)_6(C_2H_4)_3]$	25
$[W_2(OCH_2tBu)_6(C_2H_4)_2]$	26

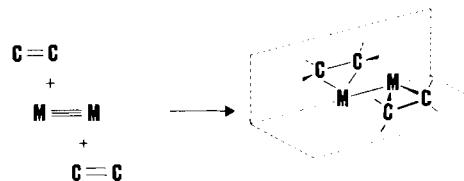
Verbindung **26** wird reversibel nach Gleichung (h) gebildet. Dabei wurde NMR-spektroskopisch kein Hinweis auf ein Monoethylen-Addukt  $[W_2(OCH_2tBu)_6(C_2H_4)]$  gefunden, das deshalb eine energiereichere (instabilere) Verbindung sein muß<sup>[111]</sup>.



Obwohl sich das Gleichgewicht (*h*) relativ schnell einstellt, ist es doch langsam auf der NMR-Zeitskala, und die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **26** zeigen, daß das Molekül eine  $C_2$ -Symmetrieachse haben muß. Es gibt drei Typen von  $\text{OCH}_2t\text{Bu}$ -Liganden im Verhältnis 1:1:1, und jeder Ligand hat diastereotope Methylenprotonen. Die Protonensignale der  $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$ -Liganden entsprechen einem ABCD-Spinsystem, das eine eingeschränkte Rotation des Ethylenliganden um die  $C_2$ -W-Bindung erfordert. Das protonenentkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der mit 99 Mol-%  $^{13}\text{C}$  im  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Li-

ganden markierten Verbindung **26** ergibt ein AB-Spektrum, das auf die Existenz von zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen hinweist. Der Wert von  ${}^1J_{^{13}\text{C}, {}^{13}\text{C}}$  beträgt 28 Hz und ist damit wesentlich kleiner als in Ethylen (67 Hz<sup>[112]</sup>); dies deutet zusammen mit dem Wert von  ${}^1J_{^{183}\text{W}, {}^{13}\text{C}}$  (36 Hz) auf eine deutliche Rehybridisierung der Ethylenkohlenstoffatome durch die Koordination an das Wolframzentrum hin. Die relativen Intensitäten der durch Kopplung zu  ${}^{183}\text{W}$  ( $I = 1/2$ , 14.5% natürliche Häufigkeit) auftretenden Wolframsatellitensignale weisen darauf hin, daß jedes Ethylenmolekül nur an ein Wolframatom gebunden ist.

Leider konnten wir bis jetzt keine Kristalle von **26** erhalten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind, so daß seine genaue Struktur noch nicht bekannt ist. Aber wir konnten auf der Basis der NMR-Daten und von Überlegungen, wie eine  $d^3\text{-}d^3\text{-}W \equiv W$ -Bindung mit zwei  $C=C$ -Bindungen wechselwirkt, eine Struktur ableiten (Schema 4). Für eine optimale  $d_{\pi}\text{-}\pi^*$ -Rückbindung ( $W \rightarrow C_2$ ) müssen die C-C-Vektoren parallel zur W-W-Achse ausgerichtet sein. Befinden sich die  $WC_2$ -Ebenen im rechten Winkel zueinander, kann man die W-W- $\pi$ -Bindung mit der  $d_{\pi}\text{-}\pi^*$ -Rückbindung ( $W \rightarrow C_2$ ) mischen.



#### Schema 4. Strukturvorschlag für 26.

Die in Schema 4 gezeigte  $W_2(C_2)_2$ -Einheit ist in Einklang mit der beobachteten eingeschränkten Rotation um die  $C_2$ -W-Bindung und berücksichtigt die  $C_2$ -Symmetrie. Jedoch können wir aufgrund der NMR-Daten eine Struktur nicht ausschließen, in der die W-W- $\pi$ -Bindung völlig zugunsten der  $d_{\pi}\text{-}\pi^*$ -Rückbindung ( $W \rightarrow C_2$ ) aufgegeben wurde.

Ein letzter erwähnenswerter Punkt bezüglich der reversiblen Bildung von **26** ergibt sich aus Markierungsexperimenten mit *cis*-, *trans*- und *gem*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub>. Das kleinere gyromagnetische Verhältnis von D ( $I = 1$ ) führt zu einer Vereinfachung des ABCD-Spinsystems, da  $J_{H,D} \approx 0$  Hz ist. Tatsächlich war es möglich, aus diesen Spektren alle H-H-Kopplungskonstanten zu extrahieren und damit das ABCD-Spektrum der Ethylen signale von **26** zufriedenstellend zu simulieren. Die Kopplungskonstanten sind deutlich verschieden von denen des Ethylen und vergleichbar mit denen von Phosphiranen RP(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>[113]</sup>. Dies stützt die Hypothese, daß die Ethylenkoordination an Wolfram mit einer ausgeprägten Rehybridisierung einhergeht, und legt nahe, daß die WC<sub>2</sub>-Einheit am besten als Metallacyclopropan zu beschreiben ist. Es ist ebenfalls bezeichnend, daß die Spektren der reversibel gemäß (h) mit *cis*-, *trans*- und *gem*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub> entstandenen Addukte keinen Hinweis auf eine Ethylenisomerisierung geben. Diese Beobachtung belegt recht gut, daß weder die Aktivierung von C-H-Bindungen noch Olefin-Metathesereaktionen auftreten.

Das Triethylen-Addukt **25** der Reaktion von  $[W_2(OiPr)_6]$  mit Ethylen ist in Wirklichkeit ein reversibel entstehender zweikerniger Metallacyclopantan-Ethylen-Komplex  $[G_i(i)]^{[110]}$ . Es gibt keinen spektroskopischen Hinweis auf

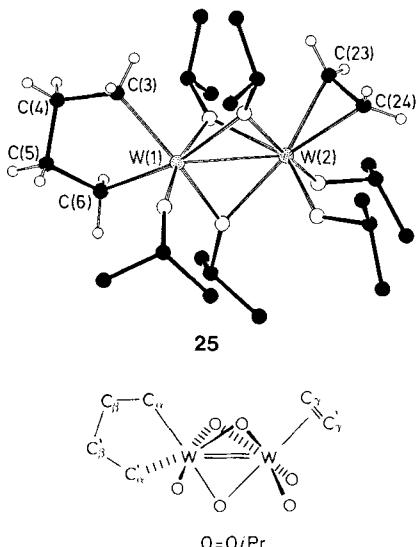
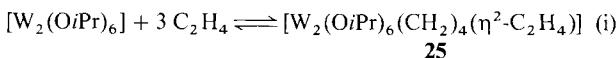


Abb. 5. Struktur von **25** im Kristall. Oben: Kugel-Stab-Zeichnung [110]. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ]: W(1)-W(2) 2.643(1), W(1)-C(3) 2.191(12), W(1)-C(6) 2.173(12), W(2)-C(23) 2.151(11), W(2)-C(24) 2.179(12), C(23)-C(24) 1.428(17), C(3)-C(4) 1.523(17), C(4)-C(5) 1.522(20), C(5)-C(6) 1.524(18). Unten: Schematische Darstellung.

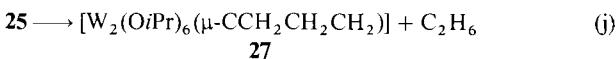
das Vorliegen eines Bis- oder Monoethylen-Addukts in den Reaktionsmischungen.



Die Struktur von **25** im Kristall zeigt Abbildung 5. Jedes Wolframatom ist verzerrt oktaedrisch umgeben, wenn man annimmt, daß der  $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$ -Ligand eine Koordinationsstelle besetzt. Der W-W-Abstand liegt mit 2.66  $\text{\AA}$  zwischen dem einer W-W-Einfachbindung (2.75  $\text{\AA}$ ) und dem einer W-W-Doppelbindung (2.50  $\text{\AA}$ ). Er ist in Einklang mit einer Beschreibung des  $(\text{CH}_2)_4$ -Liganden als Dianion und des  $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$ -Liganden entweder als neutrale Lewis-Base oder als Teil eines Metallacyclopentans, d.h. als  $\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$ -Ligand.

**25** zeigt in Lösung eine schnelle Fluktuation, die mit einer Umordnung der Alkoxidliganden verbunden ist; diese verläuft vermutlich über ein reversibles Öffnen und Schließen von  $Oi\text{Pr}$ -Brücken. Dieser Prozeß erzeugt eine scheinbare Symmetrieebene, so daß  $C_\alpha$  und  $C'_\alpha$  sowie  $C_\beta$  und  $C'_\beta$  äquivalent werden (Abb. 5 unten). Hinzu kommt noch ein energieärmerer Prozeß, die Rotation um die W-C<sub>2</sub>(Ethylen)-Achse, durch die  $C_\gamma$  und  $C'_\gamma$  äquivalent werden. Erst bei einer Temperatur von  $-90^\circ\text{C}$  sind die in  $[\text{D}_8]$  Toluol gemessenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit der Struktur in Abbildung 5 unten vereinbar.

**25**, das nach Gleichung (i) in einer reversiblen Reaktion entsteht, reagiert in Lösung und im festen Zustand bei Temperaturen über  $0^\circ\text{C}$  irreversibel nach Gleichung (j) zu **27** weiter.

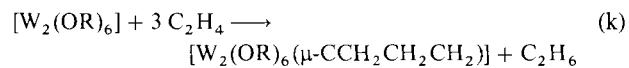


NMR-spektroskopisch kann während der Reaktion (j) in  $[\text{D}_8]$  Toluol die Bildung von freiem Ethylen und  $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6]$  beobachtet werden. Setzt man in Reaktion (i)  $\text{C}_2\text{D}_4$  ein, so reagiert das gebildete deuterierte **25** in Reaktion (j) so lang-

sam zu der markierten Alkylidinverbindung (wegen eines deutlichen kinetischen Isotopeneffekts), daß  $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_{12}]$  in der Lösung nachgewiesen werden konnte. Letzteres entsteht durch die Kombination der in den Gleichungen (d) und (i) gezeigten Gleichgewichte.

Der Bisethylen-Komplex **26** reagiert bei Raumtemperatur und Normaldruck mit weiterem Ethylen nur langsam zu  $[\text{W}_2(\text{OCH}_2\text{tBu})_6(\mu\text{-CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]$  und Ethan. Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen dieser Reaktion konnte das Zwischenprodukt  $[\text{W}_2(\text{OCH}_2\text{tBu})_6(\text{CH}_2)_4(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  (gleicher Strukturtyp wie **25**, siehe Abb. 5) beobachtet werden<sup>[110]</sup>.

$[\text{W}_2(\text{O}-\text{cyclohexyl})_6]$  reagierte mit Ethylen ( $> 3$  Äquiv.) bei  $22^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]$  Toluol oder Hexan zur Alkylidinverbindung **24**, ohne daß in diesem Fall ein Zwischenprodukt zu beobachten war<sup>[110]</sup>. Die Reaktion des analogen Komplexes mit O-cyclopentyl als Liganden verläuft ähnlich, doch kann hier der **25** entsprechende Metallacyclopantan-Ethylen-Komplex NMR-spektroskopisch beobachtet werden<sup>[110]</sup>. Die in Gleichung (k) allgemein formulierte Reaktion ist also für  $R = i\text{Pr}, \text{CH}_2\text{tBu}$ , Cyclopentyl und Cyclohexyl möglich, nicht aber für  $R = t\text{Bu}$ ; hier wird keinerlei Reaktion mit Ethylen bei  $22^\circ\text{C}$  unter vergleichbaren Bedingungen beobachtet.



Bis jetzt wurden keine für eine Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle einer  $[\text{W}_2(\text{OR})_6(\mu\text{-CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]$ -Verbindung erhalten, aber das Pyridinaddukt **27·py**, das durch Umkristallisieren aus Hexan/Pyridin entstand, konnte vollständig charakterisiert werden (Abb. 6)<sup>[110]</sup>. Das Pyridinmolekül ist nur schwach gebunden, wie man an dem langen W-N-Abstand von 2.41  $\text{\AA}$  sieht. Die Lösungen der pyridinfreien Verbindung **27** und ihres Pyridinaddukts in  $[\text{D}_8]$  Toluol ergeben die gleichen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, außer daß letztere noch Signale des freien Pyridins zeigt. Aus den NMR-Untersuchungen der  $[\text{W}_2(\text{OR})_6(\mu\text{-CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]$ -Verbindungen und der analogen markierten Verbindungen aus Reaktionen mit  $^* \text{C}_2\text{H}_4$  ( $^* \text{C} = 99$  Mol-%  $^{13}\text{C}$ ) läßt sich die in Schema 5 gezeigte allgemeine Struktur formulieren<sup>[110, 114]</sup>.

Zuerst dachten wir<sup>[114]</sup>, daß die  $\mu\text{-CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Verbindungen durch Aktivierung eines Monoethylen-Addukts

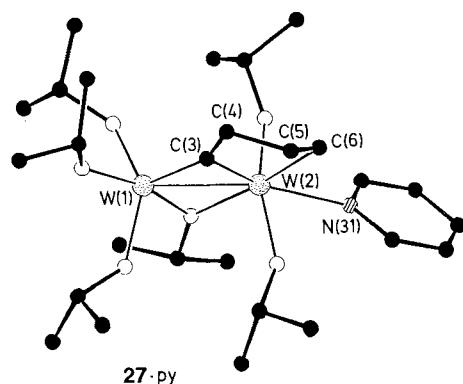
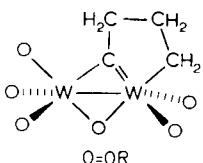
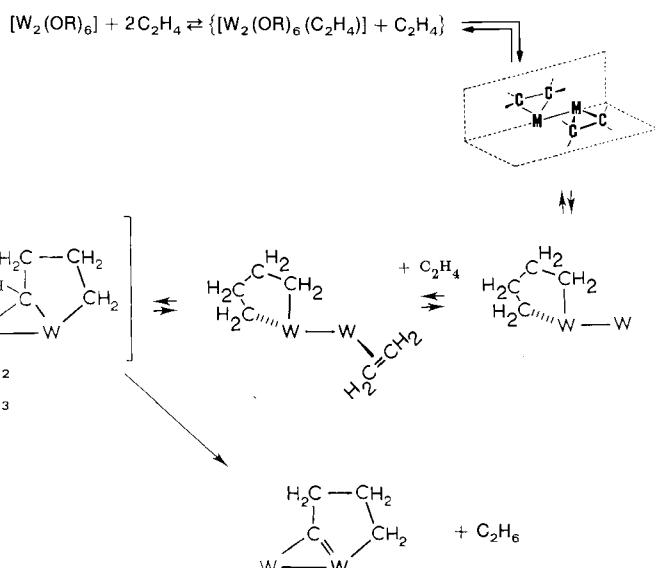


Abb. 6. Struktur von **27·py** im Kristall (Kugel-Stab-Zeichnung) [110]. Wichtige Abstände [ $\text{\AA}$ ]: W(1)-W(2) 2.6742(7), W(1)-C(3) 1.974(8), W(2)-C(3) 1.956(7), W(2)-C(6) 2.190(8), C(3)-C(4) 1.500(11), C(4)-C(5) 1.529(12), C(5)-C(6) 1.545(12), W(2)-N(31) 2.414(6).



Schema 5. Strukturvorschlag für  $[W_2(OR)_6(\mu\text{-}CCH_2CH_2CH_2)]$ .

und die Umwandlung des Ethylen- über einen Hydrido-Vinyl- in einen  $\mu$ -Vinylidenliganden entstehen. Dieser Reaktionsweg ist analog zu dem von zwei- und mehrkernigen Carbonylclustern. Die Addition von Ethylen an den  $\mu$ -Vinylidenligand würde dann den  $\mu\text{-}CCH_2CH_2CH_2$ -Ligand erzeugen. Jetzt können wir diesen Reaktionsweg zugunsten des in



Schema 6. Vorschlag für den Bildungsmechanismus von Verbindungen mit der in Schema 5 gezeigten allgemeinen Struktur aus  $[W_2(OR)_6]$  und Ethylen.

Schema 6 gezeigten aufgeben. Aus unseren früheren Studien folgte bereits, daß Verbindungen vom Typ 25 als Zwischenprodukte eine Rolle spielen, aber der Beweis für ihre direkte Beteiligung an der Bildung von Verbindungen des Typs 27 kam erst aus kinetischen Untersuchungen und Markierungsexperimenten<sup>[110]</sup>. Die hier vorgestellten Ergebnisse unterstreichen die Tatsache, daß die zweikernigen Alkoxide  $[W_2(OR)_6]$  zur Aktivierung von C-C- und C-H-Bindungen unter milden Bedingungen geeignet sind: Die Reaktionen (h)–(k), d.h. die reversible Ethylenkoordination sowie die Aktivierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen, verlaufen bei oder unterhalb Raumtemperatur.

## 5. Schlußbemerkungen

Mit Molybdän- und Wolframalkoxidclustern ist eine umfangreiche Organometallchemie möglich. Die Wahl des Alkoxidliganden bestimmt die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Klasse von Clusterstrukturen, und diese wiederum sind substratselektiv. Beispielsweise reagieren Wolframverbindungen des Typs 1 mit einem Äquivalent Kohlenmonoxid zu  $[W_2(OR)_6(\mu\text{-CO})]$  ( $R = t\text{Bu}$ ) oder  $[W_4(\mu\text{-CO})_2\text{-}(OR)_{12}]$  ( $R = i\text{Pr}, CH_2t\text{Bu}$ ), und Verbindungen  $[W_4(OR)_{12}]$

des Strukturtyps 14 ( $R = CH_2i\text{Pr}$ , Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl) ergeben mit einem Äquivalent CO die Carbido(oxo)-Cluster  $[W_4(\mu_4\text{-C})(\mu_3\text{-O})(OR)_{12}]^{[92, 115]}$ . Im Gegensatz zu Carbonylclustern haben die Molybdän- und Wolframalkoxidcluster metallzentrierte HOMOs und LUMOs, und die Substrataktivierung findet ohne Verlust von Alkoxidliganden statt, z.B. in den Reaktionen von  $[(RO)_3W \equiv W(OR)_3]$  mit Alkinen und Ethylen. Es dürfte eine interessante Aufgabe sein, sich um ein besseres Verständnis der Aktivierung von kleinen Molekülen durch diskrete Alkoxidcluster zu bemühen.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Department of Energy, Office of Basic Sciences, Chemistry Division. M.H.C. ist gegenüber all den talentierten in den Literaturzitaten erwähnten Mitarbeitern zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 30. August 1988 [A 714]  
Übersetzt von Dr. Karlheinz Stahl, Burgkirchen

- [1] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1988; b) [1a], S. 1053.
- [2] J. Lewis, *Chem. Br.* 24 (1988) 795; [1a], S. 1062–1078, zit. Lit.
- [3] D. M. P. Mingos, *Progr. Inorg. Chem.* 32 (1984) 237; *Polyhedron* 3 (1984) 1289.
- [4] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960, S. 440.
- [5] J. D. Corbett: *Solid State Chemistry: A Comprehensive Overview (Adv. Chem. Ser.* 186 (1980) 329).
- [6] R. E. McCarley, *Polyhedron* 5 (1986) 51; *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 17.
- [7] J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* 39 (1981) 56.
- [8] F. S. Delk, M. J. Sienko, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1352.
- [9] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, P. Gaur: *Metal Alkoxides*, Wiley, New York 1978.
- [10] D. C. Bradley, *Nature (London)* 182 (1958) 1211.
- [11] D. C. Bradley, *Coord. Chem. Rev.* 2 (1967) 299.
- [12] M. T. Pope: *Heteropoly and IsopolyMetalates*, Springer, New York 1983.
- [13] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, C. A. Murillo, W. W. Reichert, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1801.
- [14] M. Akiyama, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. A. Haitko, D. Little, P. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2266.
- [15] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, C. C. Kirkpatrick, J. Leonelli, K. Folting, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6093.
- [16] R. E. McCarley, M. H. Luly, T. R. Ryan, C. C. Torardi, *ACS Symp. Ser.* 155 (1981) 41.
- [17] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, C. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 222.
- [18] M. H. Chisholm, D. L. Clark, J. C. Huffman, C. A. Smith, *Organometallics* 6 (1987) 1280.
- [19] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, J. Leonelli, N. S. Marchant, C. A. Smith, L. C. E. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3722.
- [20] E. Jacob, *Angew. Chem.* 94 (1982) 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 142.
- [21] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313.
- [22] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [23] B. F. G. Johnson (Cambridge, England), persönliche Mitteilung.
- [24] M. D. Curtis, *Polyhedron* 6 (1987) 759.
- [25] R. R. Schrock, M. L. Listemann, L. G. Sturgeoff, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4291.
- [26] M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2903.
- [27] E. O. Fischer, T. L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F. R. Kreissl, J. O. Besenhard, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3397.
- [28] M. H. Chisholm, K. Folting, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6794.
- [29] F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 89.
- [30] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, C. C. Kirkpatrick, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1021.
- [31] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, E. M. Kober, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 241.
- [32] M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 796.
- [33] M. H. Chisholm, K. Folting, J. A. Heppert, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1234.
- [34] M. H. Chisholm, D. L. Clark, K. Folting, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1014.

- [35] M. H. Chisholm, D. L. Clark, K. Folting, J. C. Huffman, M. J. Hampden-Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7750.
- [36] M. H. Chisholm, D. L. Clark, M. J. Hampden-Smith, unveröffentlicht.
- [37] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, C. C. Kirkpatrick, J. Leonelli, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6093.
- [38] M. H. Chisholm, D. L. Clark, J. C. Huffman, C. A. Smith, *Organometallics* **6** (1987) 1280.
- [39] [1a], S. 63–64.
- [40] M. H. Chisholm, J. A. Heppert, J. C. Huffman, *Polyhedron* **3** (1984) 475.
- [41] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 10.
- [42] L. J. Guggenberger, A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2041.
- [43] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 133.
- [44] D. M. P. Mingos, M. I. Forsyth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 610.
- [45] D. W. Bullet, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 644.
- [46] F. A. Cotton, G. G. Stanley, *Chem. Phys. Lett.* **58** (1978) 450.
- [47] B. E. Bursten, F. A. Cotton, G. G. Stanley, *Isr. J. Chem.* **19** (1980) 132.
- [48] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1150.
- [49] R. G. Wolley, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3519.
- [50] R. G. Wolley, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3525.
- [51] R. G. Johnston, D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1661.
- [52] R. Markby, I. Wender, R. A. Friedel, F. A. Cotton, H. W. Sternberg, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 6529.
- [53] D. Seyerth, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 97.
- [54] M. B. Hall, P. T. Chesky, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 4419.
- [55] M. B. Hall, D. E. Sherwood, *Organometallics* **1** (1982) 1519.
- [56] M. B. Hall in: B. L. Shapiro (Hrsg.) *Organometallic Compounds: Synthesis, Structure and Theory*, Texas A&M University Press, College Station, TA, USA 1983, S. 334.
- [57] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3456.
- [58] M. H. Chisholm, B. K. Conroy, J. D. Martin, unveröffentlicht.
- [59] M. Elian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 1058.
- [60] J. S. Bradley, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 1.
- [61] S. Harris, J. S. Bradley, *Organometallics* **3** (1984) 1086.
- [62] R. Hoffman, S. D. Wijeyesekera, C. N. Wilker, *Organometallics* **3** (1984) 949, 962.
- [63] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, C. E. Hammond, M. J. Hampden-Smith, K. G. Moodley, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3314.
- [64] M. H. Chisholm, *Polyhedron* **2** (1983) 681.
- [65] W. E. Buhro, M. H. Chisholm, *Adv. Organomet. Chem.* **27** (1987) 311.
- [66] M. H. Chisholm, K. Folting, B. W. Eichhorn, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3146.
- [67] M. H. Chisholm, K. Folting, J. Klang, *Organometallics*, im Druck.
- [68] M. H. Chisholm, B. W. Eichhorn, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 861; *Organometallics*, im Druck.
- [69] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1987.
- [70] M. H. Chisholm, *Angew. Chem.* **98** (1986) 21; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 21.
- [71] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, D. M. Hoffman, *Chem. Soc. Rev.* **14** (1985) 69.
- [72] M. H. Chisholm, B. K. Conroy, B. W. Eichhorn, K. Folting, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, N. S. Marchant, *Polyhedron* **6** (1987) 783.
- [73] M. H. Chisholm, *New J. Chem.* **11** (1987) 459.
- [74] G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade: *Organometallic Compounds: The Transition Elements*, 3. Aufl., 1968, Kap. 8.
- [75] W. G. Sly, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 18.
- [76] H. W. Sternberger, H. Greenfield, R. A. Friedel, J. Wotiz, H. R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 1457.
- [77] O. S. Mills, G. Robinson, *Proc. Chem. Soc. London* **1964**, 187.
- [78] R. J. Klingler, W. Butler, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 3535.
- [79] W. I. Bailey, Jr., M. H. Chisholm, F. A. Cotton, L. A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5764.
- [80] A. Nakamura, M. Hagihara, *Nippon Kagaku Zasshi* **84** (1963) 344.
- [81] S. Slater, E. L. Muettterties, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3337.
- [82] S. Slater, E. L. Muettterties, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 946.
- [83] S. A. R. Knox, R. F. D. Stansfield, F. G. A. Stone, M. J. Winter, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 221.
- [84] M. Green, N. C. Norman, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1269.
- [85] R. R. Schrock, H. Strutz, *Organometallics* **3** (1984) 1600.
- [86] M. H. Chisholm, B. K. Conroy, D. L. Clark, J. C. Huffman, *Polyhedron* **7** (1988) 903.
- [87] H. Irrgangtner, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem.* **96** (1984) 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 993.
- [88] Für eine Zusammenfassung von C-C-Abständen in  $M_2(\mu\text{-C}_2\text{R}_2)$ -Carbonylkomplexen mit zueinander senkrechten M-M- und C-C-Bindungen siehe D. M. Hoffman, R. Hoffmann, C. R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3858.
- [89] T. Loerzer, R. Machinek, W. Lüttke, L. H. Franz, K.-D. Malsch, G. Maier, *Angew. Chem.* **95** (1983) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 878.
- [90] M. B. Hall, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 768.
- [91] M. H. Chisholm, D. L. Clark, *Comments Inorg. Chem.* **6** (1987) 23.
- [92] P. J. Blower, M. H. Chisholm, D. L. Clark, B. W. Eichhorn, *Organometallics* **5** (1986) 2125.
- [93] Brücken-CO-Liganden in neutralen Molekülen absorbieren bei  $1700 - 1860 \text{ cm}^{-1}$ ; [1a], S. 1034.
- [94] R. R. Schrock, M. L. Listemann, *Organometallics* **4** (1985) 74.
- [95] R. R. Schrock, J. H. Weingrovius, J. Sancho, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3932.
- [96] R. R. Schrock, J. Sancho, *J. Mol. Catal.* **15** (1982) 75.
- [97] M. H. Chisholm, B. K. Conroy, J. C. Huffman, N. S. Marchant, *Angew. Chem.* **98** (1986) 448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 446.
- [98] M. H. Chisholm, B. K. Conroy, J. C. Huffman, *Organometallics* **5** (1986) 2394.
- [99] W. H. Pan, M. A. Harmer, T. R. Halbert, E. I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 459.
- [100] M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6806.
- [101] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4289.
- [102] A. J. Deeming in: B. F. G. Johnson (Hrsg.): *Transition Metal Clusters*, Wiley, New York 1980, S. 321, zit. Lit.
- [103] A. J. Deeming, M. Underhill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1415.
- [104] B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. Pippard, *J. Organomet. Chem.* **145** (1978) C4.
- [105] A. G. Orpen, D. Pippard, G. M. Sheldrick, K. D. Rouse, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34** (1978) 2466.
- [106] J. J. Guy, B. E. Reichert, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32** (1976) 3319.
- [107] A. J. Deeming, S. Hamo, M. Underhill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1614.
- [108] J. B. Keister, J. R. Shapley, *J. Organomet. Chem.* **85** (1975) C29.
- [109] P. O. Nubel, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4955; *ibid.* **106** (1984) 644.
- [110] M. H. Chisholm, M. J. Hampden-Smith, J. C. Huffman, unveröffentlicht.
- [111] M. H. Chisholm, M. J. Hampden-Smith, *Angew. Chem.* **99** (1987) 936.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 903.
- [112] H. Günther, *Angew. Chem.* **84** (1972) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 861.
- [113] H. Goldwhite, D. Rowsell, L. Vertal, M. T. Bowers, M. A. Cooper, S. L. Maratt, *Org. Magn. Reson.* **21** (1983) 494.
- [114] M. H. Chisholm, M. J. Hampden-Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5871.
- [115] M. H. Chisholm, M. J. Hampden-Smith, unveröffentlicht.