

- [10] T. J. Sears, T. A. Miller, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 6070.
 [11] T. J. Sears, T. A. Miller, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 3240.
 [12] T. A. Miller, V. E. Bondybey, *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure, and Chemistry* (Hrsg.: T. A. Miller, V. E. Bondybey), North-Holland, Amsterdam, **1983**.
 [13] K. Raghavachari, R. C. Haddon, T. A. Miller, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1387.

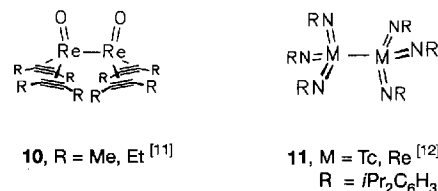
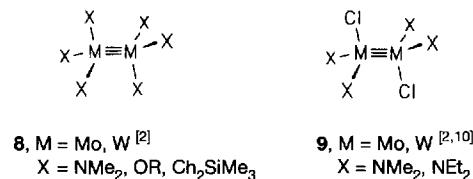
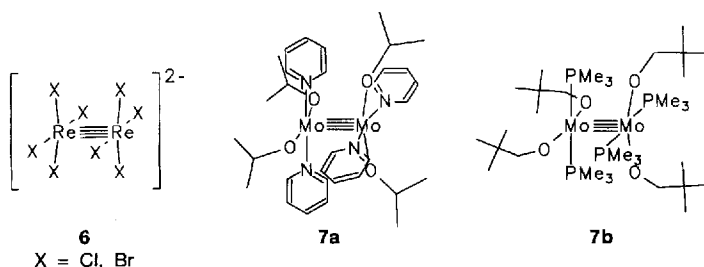
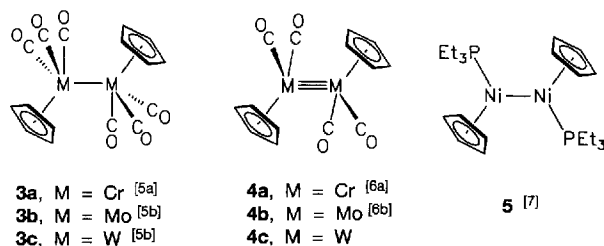
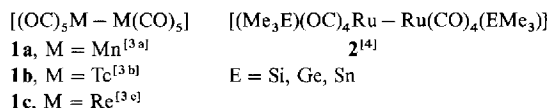
- [14] Siehe beispielsweise J. Eiding, R. Schneider, W. Domcke, H. Köppel, W. von Niessen, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *177*, 345.
 [15] L. Yu, D. W. Cullin, J. M. Williamson, T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2682.
 [16] H. Krause, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5923.
 [17] L. Zhu, P. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5769.
 [18] K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4821.

Heterodimetallkomplexe mit unverbrückter, polarer Metall-Metall-Bindung

Max Herberhold* und Guo-Xin Jin

Unter den zahlreichen Komplexen mit direkter Metall-Metall-Bindung^[1, 2] faszinieren insbesondere solche, die ohne Brückenliganden stabil sind.

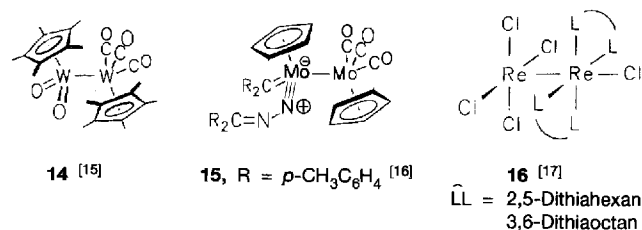
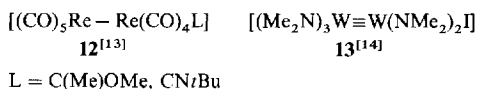
Homodinucleare Komplexe ohne Brücke sind vor allem von Metallen in niedriger (– I, 0, I) und in mittlerer Oxidationsstufe (II, III) bekannt. Zur ersten Gruppe gehören zweikernige Carbonylmetall-Verbindungen wie **1** und **2** oder die Cyclopentadienylmetall-Komplexe **3**, **4** und **5**.



In der zweiten Gruppe dominieren Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Mehrfachbindung^[1, 8]. Besonders ausführlich untersucht wurden – wegen der formalen Vierfachbindung – die homonuclearen Dirhenat-Ionen $[X_4Re \equiv ReX_4]^{2-}$ **6**, deren Molekülhälften auf Deckung stehen, und die Alkoxidomolybdän-Komplexe **7a**, **b**, die eine reichhaltige Folgechemie zeigen. Dasselbe gilt für die d³-d³-Dimere **8** und **9** mit ihrer formalen Dreifachbindung^[2]. Ein Beispiel mit Einfachbindung ist der Alkinkomplex **10**. Homonucleare Komplexe mit unverbrückten Metallen in hoher Oxidationsstufe, z.B. VI in den Imidokomplexen **11**, sind selten.

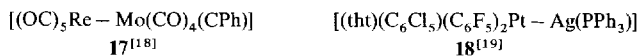
Homodinucleare Komplexe sind in der Regel symmetrisch gebaute „Dimere“ mit dementsprechend unpolarer Metall-Metall-Bindung. Eine gewisse Polarität kann – bei gleichbleibender Oxidationsstufe des Metalls – durch „einseitigen“ Austausch

eines Liganden in homoleptischen Komplexen eingebracht werden, wobei Derivate wie **12** oder **13** entstehen. Stärkere Polarität in der Metall-Metall-Bindung tritt auf, wenn dasselbe Metall in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegt, wie in den Zufallsprodukten **14** und **15** oder in den Bis(dithioether)-Komplexen **16**.



[*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dr. G.-X. Jin
 Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
 Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth
 Telefax: Int. + 921/55 25 35

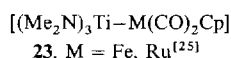
Im Hinblick auf die Reaktivität und eventuelle katalytische Aktivität von Metall-Metall-Bindungen sind Zweikernkomplexe mit unterschiedlichen Metallen seit Jahren beliebte Studienobjekte. Dabei können die beiden Metalle aus benachbarten Gruppen des d-Blocks wie in **17** und **18** kommen oder im Periodensystem mehr oder weniger weit voneinander entfernt stehen, wie in **19–23**.



tht = Tetrahydrothiophen

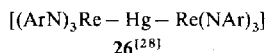
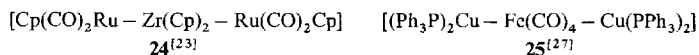


R = Me, OR, Cl, I



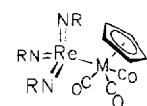
Das Konzept der „Early-late“-Heterodimetallkomplexe, die aus einem d-Elektronen-armen und einem d-Elektronen-reichen Übergangsmetallkomplex zusammengefügt werden, hat sich als besonders fruchtbar erwiesen^[26]; allerdings entstehen meistens Produkte, in denen die Metall-Metall-Bindung durch verbrückende Liganden zusätzlich stabilisiert wird.

Auch dreikernige Heterodimetallkomplexe wie **24–26** sind hergestellt und strukturanalytisch charakterisiert worden.

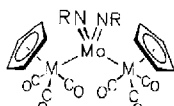


Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃

Stark polare Metall-Metall-Bindungen sind offensichtlich dann zu erwarten, wenn Heterodimetallkomplexe Metallzentren in deutlich verschiedenen Oxidationsstufen enthalten. Es scheint, daß die Bedeutung der unterschiedlichen Oxidationsstufe für die Bildung unverbrückter Zwei- und Dreikernkomplexe mit polarer Metall-Metall-Bindung bisher unterschätzt worden ist. In einigen neueren Arbeiten^[29–32] wird nun der gezielte Aufbau polarer Bindungen durch Kombination von Komplexfragmenten mit Metallen in hoher und niedriger Oxidationsstufe in den Vordergrund gestellt. Im Arbeitskreis von J. Sundermeyer^[29] wurden Imidometall-Verbindungen wie [Re(NtBu)₃Cl] und [Mo(NtBu)₂Cl₂] mit Carbonylmatalaten wie K[Mn(CO)₅] oder K[M(CO)₃Cp] (M = Mo, W) zu Zwei- und Dreikernkomplexen des Typs **27** bzw. **28** umgesetzt.



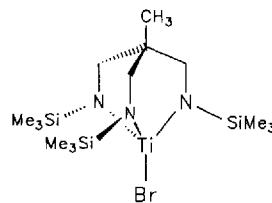
27, M = Mo, W^[29]
R = *t*Bu



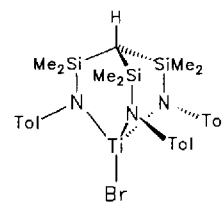
28, M = Mo, W^[29]
R = *t*Bu

Das Synthesekonzept der Kombination einer harten „Metallsäure“ ([Re(NtBu)₃]⁺, [CpM(NtBu)₂]⁺ (M = Mo, W), [Cp₂Nb(NtBu)]⁺, [M(NtBu)₂]²⁺ (M = Mo, W), [CpM(NtBu)]²⁺ (M = Nb, Ta)) mit einer weichen „Metallbase“ ([Mn(CO)₅][−], [Co(CO)₄][−], [M(CO)₃Cp][−] (M = Mo, W), [Fe(CO)₂Cp][−]) ist sicher ausbaufähig, da Vorstufen sowohl für den hochvalenten als auch für den niedervalenten Baustein in beträchtlicher Zahl zur Verfügung stehen^[30]. Gegenüber den analogen Oxometall-Verbindungen haben Imidometall-Verbindungen den Vorteil, daß der Raumbedarf des Imido-Liganden RN durch geeignete Wahl des schützenden Restes R variiert werden kann. Inwieweit eine nachträgliche Hydrolyse der Metall-Imido-Bindungen zu Oxometall-Komplexen ohne Beeinträchtigung der unverbrückten, polaren Metall-Metall-Bindung möglich sein wird, bleibt abzuwarten.

Die Bedeutung der sterischen Abschirmung wird auch bei den Heterodimetallkomplexen deutlich, die in der Arbeitsgruppe von L. H. Gade^[31, 32] ausgehend von den amidosubstituierten Titan(IV)-monobromiden **29a, b** (Tol = C₆H₄CH₃) aufgebaut wurden: Der tripodale Schutzligand (L₃) stabilisiert den Ti-

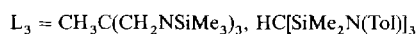
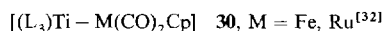


29a ^[31]

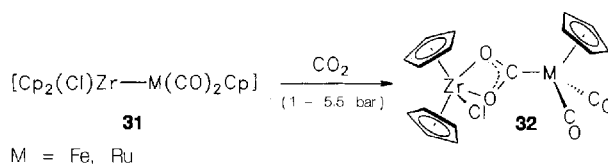


29b ^[32]

tan(IV)-Baustein [(L₃)TiBr] so gut, daß bei der Umsetzung mit den Carbonylmatalaten Na[Co(CO)₃(PPh₃)] oder K[M(CO)₂Cp] (M = Fe, Ru) beständige Heterodimetallkomplexe mit polarer, unverbrückter Metall-Metall-Bindung entstehen. Die Ti-Fe-Komplexe des Typs **30** sind viel robuster als der entsprechende Komplex **23**.



Mit den neuen Komplexen wird die chemische Reaktivität stark polarer, unverbrückter Metall-Metall-Bindungen systematisch untersucht werden können. Bisher gibt es nur wenige Reaktivitätsstudien an unverbrückten Heterodimetallkomplexen, etwa an der zu **21** analogen Dreikernverbindung [Cp₂Zr{Ru(CO)₂Cp}₂]^[22b]. Ein neues Beispiel ist die unter milden Bedingungen ablaufende Insertion von CO₂—aber nicht CS₂—in die Metall-Metall-Bindung von **31**, die zu den Carboxylatokomplexen **32** führt^[33].



Offensichtlich sind die abschirmenden Cyclopentadienylliganden zum Schutz der Metall-Metall-Bindung in **31** wichtig. Jedoch werden in Komplexen wie **27**, **28** und **30** die sterisch anspruchsvollen Schutzliganden, die die kinetische Beständigkeit der Verbindungen gewährleisten und offenbar den direkten Elektronentransfer vom nieder- zum hochvalenten Partner aufhalten, gleichzeitig auch den Zugang zur Metall-Metall-Bindung behindern.

- [1] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2. Aufl., Oxford University Press, London, **1993**.
- [2] M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 419–425.
- [3] a) M = Mn: A. Almeningen, G. G. Jacobsen, H. M. Seip, *Acta. Chem. Scand.* **1969**, *23*, 685–686; b) M = Tc: M. F. Bailey, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1140–1145; c) M = Mn und Re: M. R. Churchill, K. N. Amoh, H. J. Wasserman, *ibid.* **1981**, *20*, 1609–1611.
- [4] a) J. D. Cotton, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 965–966; b) S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2559–2565; *ibid.* **1971**, 2874–2880.
- [5] a) M = Cr: R. D. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 749–754; b) M = Mo und W: R. D. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1086–1090.
- [6] a) M = Cr: M. D. Curtis, W. M. Butler, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *155*, 131–145; b) M = Mo: R. J. Klingler, W. M. Butler, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5034–5039; c) B. J. Morris-Sherwood, C. B. Powell, M. B. Hall, *ibid.* **1984**, *106*, 5079–5084.
- [7] U. Denninger, J. J. Schneider, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *213*, 129–140.
- [8] R. A. Walton in *Metal-Metal Bonds and Clusters in Chemistry and Catalysis*, (Hrsg.: J. P. Fackler), Plenum Press, New York, **1990**, S. 7–18.
- [9] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, E. F. Putilina, W. E. Streib, R. J. Tatz, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3771–3780.
- [10] a) M = Mo und W (X = NMe₂): M. Akiyama, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2407–2411; b) M = W (X = NEt₂): M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. Extine, M. Millar, B. R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4486–4491.
- [11] E. Valencia, B. D. Santarsiero, S. J. Greib, A. L. Rheingold, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6896–6898.
- [12] A. K. Burrell, J. C. Bryan, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 85–86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 94–95.
- [13] a) L = Carben: E. O. Fischer, E. Offhaus, J. Müller, D. Nöthe, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3027–3035; b) L = Isonitril: M. O. Albers, J. C. A. Boeyens, N. J. Coville, G. W. Harris, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, 99–104.
- [14] H. Schulz, K. Folting, J. C. Huffman, W. E. Streib, M. H. Chisholm, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 6056–6066.
- [15] H. G. Alt, H. I. Hayen, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1795–1796; H. G. Alt, H. I. Engelhardt, H. I. Hayen, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 287–295.
- [16] L. Messerle, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 889–891.
- [17] a) M. J. Bennett, F. A. Cotton, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3866–3867; b) B. J. Heyen, G. L. Powell, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1207–1209.
- [18] E. O. Fischer, G. Huttner, T. L. Lindner, A. Frank, F. R. Kreißl, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 163–164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 157–158.
- [19] R. Usón, J. Fornies, M. Tomás, I. Ara, J. M. Casas, A. Martin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2253–2264.
- [20] a) M = Nb: P. H. M. Budzelaar, K. H. den Haan, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, A. L. Spek, *Organometallics* **1984**, *3*, 156–159; b) M = Ta (Cp = C₅H₄Me): P. H. M. Budzelaar, A. A. H. van der Zeijden, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *Organometallics* **1984**, *3*, 159–163.
- [21] C. P. Casey, E. W. Rutter, Jr., K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6886–6887.
- [22] a) C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 665–667; b) C. P. Casey, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 205–221.
- [23] C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1984**, *3*, 504–506.
- [24] O. Bars, P. Braunstein, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 319–320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 308–309; O. Bars, P. Braunstein, G. L. Geoffroy, B. Metz, *Organometallics* **1986**, *5*, 2021–2030.
- [25] a) M = Fe: W. J. Sartain, J. P. Selegue, *Organometallics* **1987**, *6*, 1812–1815; b) M = Ru: W. J. Sartain, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5818–5820; c) W. J. Sartain, J. P. Selegue, *Organometallics* **1989**, *8*, 2153–2158.
- [26] D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41–107.
- [27] G. Doyle, K. A. Eriksen, D. von Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7914–7920.
- [28] D. S. Williams, J. T. Anhaus, M. H. Schofield, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5480–5481.
- [29] J. Sundermeyer, D. Runge, J. S. Field, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 679–682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 678–681.
- [30] J. Sundermeyer, D. Runge (Universität Würzburg), persönliche Mitteilung (Februar 1994).
- [31] S. Friedrich, L. H. Gade, A. J. Edwards, M. McPartlin, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1797–1805.
- [32] S. Friedrich, H. Memmler, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 705–708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 676–678.
- [33] J. R. Pinks, B. D. Steffey, J. C. Vites, A. R. Cutler, *Organometallics* **1994**, *13*, 21–23.