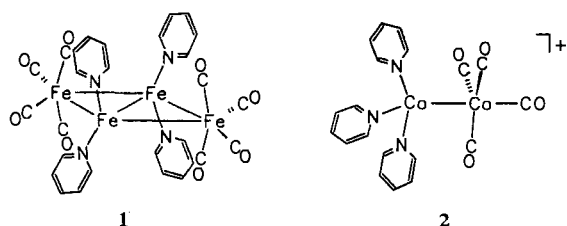


„Fremdenliebe“ in der Clusterchemie: eine neue Klasse offenschaliger, paramagnetischer Übergangsmetallcluster

Lutz H. Gade*

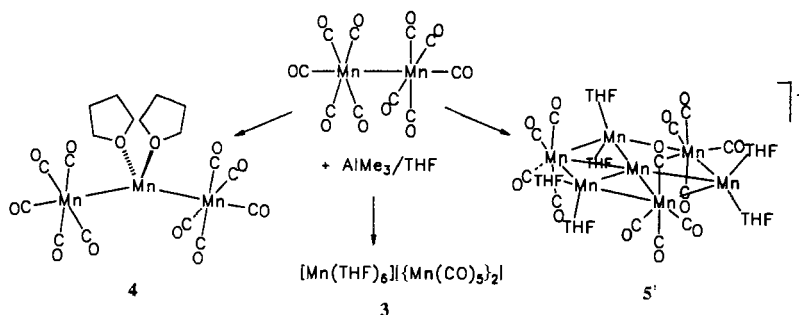
Das Ordnungsprinzip, dem wir heutzutage das große Gebiet der Übergangsmetall-Clusterchemie unterwerfen, basiert auf seiner Unterteilung in die beiden Paradigmen Metall-Metall-gebundener Systeme, die durch die Pionierarbeiten der Forschungsgruppen von Cotton, Dahl, Lewis, Chini und anderen erstmals etabliert wurden^[1]: „The two general types of metal cluster compounds, which may be loosely called the ‚lower halide‘ type and the ‚carbonyl‘ type, differ from each other in many ways, and there is little in the way of chemical reactions to interrelate them“^[2]. Die Ausnahmefälle, in denen Komplexfragmente aus beiden Bereichen direkt aneinander gebunden sind, haben zwar einige Aufmerksamkeit erfahren, bilden im wesentlichen aber immer noch ein Randgebiet eines ansonsten wohletablierten Forschungsbereichs. Ein Beispiel aus dieser Klasse von Verbindungen sind die Mehrkernkomplexe vom „Early-Late-Typ“ mit direkten Metall-Metall-Bindungen, die im vergangenen Jahrzehnt einige Aufmerksamkeit erfahren haben und ein derzeit rasch expandierendes Forschungsgebiet darstellen^[3].

Einen anderen Typ von Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen, der in die Lücke zwischen den beiden bereits angesprochenen Bereichen einzuordnen ist, setzt sich *formal* aus kationischen, durch „harte“ Donorliganden stabilisierten Komplexfragmenten zusammen, die direkt an Carbonylmatalate gebunden sind. Die ersten vollständig charakterisierten Verbindungen dieses Typs wurden vor fast einem Jahrzehnt von Fachinetti et al. beschrieben^[4, 5] und durch eine Variante der wohlbekannten Redoxdisproportionierung von Metallcarbonylen in Gegenwart von Donorliganden erhalten. Solche Reaktionen gehörten mit zu den ersten, die in der Frühzeit der Carbonylkomplexchemie in den zwanziger Jahren untersucht wurden^[6]. Durch genaue Kontrolle der Stöchiometrie und der Reaktionsbedingungen war es jedoch möglich, eine bis dato unbekannte Klasse von Mehrkernkomplexen mit Metall-Metall-Bindungen zu erhalten. Durch Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ mit Pyridin entstanden die bemerkenswerten Komplexe $\{[(\text{py})_2\text{FeFe}(\text{CO})_4]_2\}$ **1**^[4] bzw. $[(\text{py})_3\text{CoCo}(\text{CO})_4]^+ \text{2}^{[5]}$, deren ungewöhnliche M-M-Bindungen durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert wurden.



Beide Komplexe **1** und **2** sind paramagnetisch und – legt man die 18-Elektronen-Regel zugrunde – Elektronenmangelverbindungen. Da sie in Lösung offenbar heterolytisch dissoziieren, schlugen Fachinetti et al. zunächst den Begriff „homonucleare Ionenpaar-Cluster“ zu ihrer Beschreibung vor. Eine Extended-Hückel-MO-Studie von **1**, die einige Jahre später erschien, ergab, daß die Metall-Metall-Bindung jedoch als eine im wesentlichen kovalente Donor-Acceptor-Bindung zu betrachten ist; die Ladung ist demnach zwischen den $\{(\text{py})_2\text{Fe}\}$ - und $\{(\text{CO})_4\text{Fe}\}$ -Zentren fast gleich verteilt^[7]. Die gute Abstimmung der Donor- und Acceptoreigenschaften beider Molekülfragmente ist vermutlich für diese Bindungssituation verantwortlich; ähnliche Verhältnisse dürften für die ebenfalls stark unterschiedlichen, direkt aneinander gebundenen Komplexfragmente in $[(\text{R}_2\text{N})_3\text{TiFeCp}(\text{CO})_2]$ anzunehmen sein^[8].

Diese früheren Arbeiten der italienischen Forschungsgruppe sind in jüngster Zeit durch das bemerkenswerte Ergebnis der Umsetzung eines anderen neutralen Carbonylkomplexes, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, mit der Lewis-Säure AlMe_3 in dem polaren Donor-Lösungsmittel THF in den Blickpunkt gerückt (Schema 1)^[9]. Je nach den gewählten Reaktionsbedingungen konnten Whittlesey und Mitarbeiter die folgenden Produkte von Redox-



Schema 1. Reaktionsprodukte der Disproportionierung von $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ in THF in Gegenwart von AlMe_3 . **5'** ist das anionische Clusterfragment in **5**.

disproportionierungen isolieren: $[\text{Mn}(\text{thf})_6][\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2]$ **3**, $[(\text{thf})_2\text{Mn}\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2]$ **4** und $[\text{Mn}\{\text{Mn}_7(\text{thf})_6(\text{CO})_{12}\}_2]$ **5**.

Während der Dreikernkomplex **4** mit **2** verwandt ist, konnte mit Verbindung **5** ein Vielkerncluster isoliert werden. Eine Kristallstrukturanalyse dieses Clusterkomplexes förderte eine Metallgerüststruktur zutage, die in der Übergangsmetallchemie bisher einmalig ist (Abb. 1). Die Verbindung ist aus zwei annähernd planaren anionischen $[\text{Mn}_7(\text{thf})_6(\text{CO})_{12}]$ -Einheiten aufgebaut; diese sind über je drei Carbonylbrücken an ein zentrales Mn-Atom gebunden, das dadurch von einem oktaedrischen Ligandenpolyeder umgeben ist.

Das ungewöhnlichste Strukturdetail ist sicherlich das zentrale ligandenfreie Manganatom der Mn_7 -Einheit, das hexagonal planar von alternierenden $\text{Mn}(\text{thf})_2$ - und $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Fragmenten umgeben ist. Diese planare Struktur erinnert an den hexagonal-planaren Komplex $[\text{Ni}(\text{P}t\text{Bu})_6]$ ^[10] und die pentagonal kon-

[*] Dr. L. H. Gade

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4605

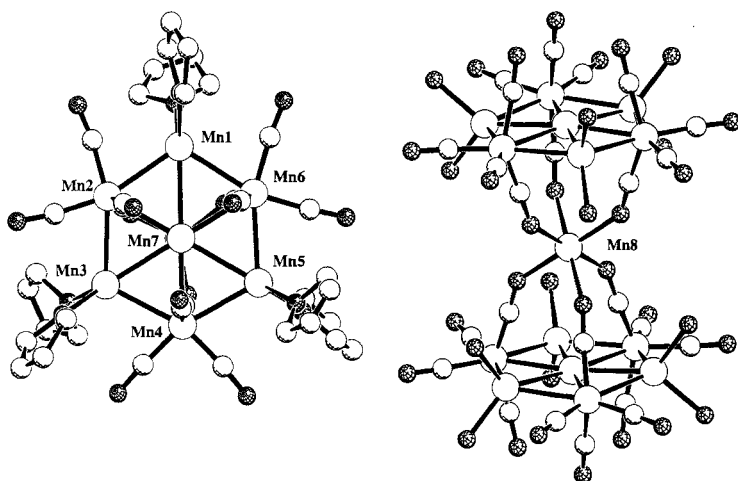


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Links: Blick senkrecht zu den fast planaren $[\text{Mn}_7(\text{thf})_6(\text{CO})_{12}]$ -Cluster-Monoanionen; rechts: der gesamte Komplex **5** mit dem zentralen Mn^{2+} -Kation, das oktaedrisch durch sechs Carbonylliganden O-koordiniert wird.

figurierte Spezies $[\text{In}\{\text{Mn}(\text{CO})_4\}_3]^{2-}$ (Abb. 2)^[11]. Die Bindungsverhältnisse in diesen interessanten Verbindungen wurden von Hoffmann et al. auf qualitativer Basis analysiert unter Heranziehung der Isolobalbeziehung zwischen RP und $\text{Mn}(\text{CO})_4$ ^[12]. Eine Erklärung der Bindungsverhältnisse in **5** auf derselben Grundlage bietet sich jedoch aufgrund der Alternanz der $\{\text{Mn}(\text{thf})_2\}$ - und $\{\text{Mn}(\text{CO})_4\}$ -Einheiten nicht unmittelbar an.

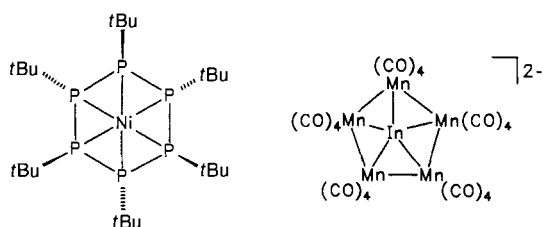
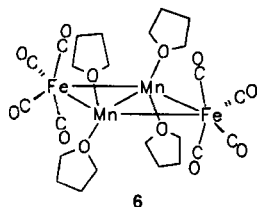


Abb. 2. Molekülstrukturen von $[\text{Ni}(\text{PrBu})_6]$ (links) und $[\text{In}\{\text{Mn}(\text{CO})_4\}_3]^{2-}$ (rechts).

IR-spektroskopische Untersuchungen an **5** in Lösung deuten auf die Dissoziation des Clusteraggregats hin, zum Teil sogar bis zum $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$. Die Isolierung von **3** und **4** aus den Reaktionsgemischen, die die Clusterverbindung **5** enthalten, legt die Vermutung nahe, daß dessen Bildung zunächst über die ionischen Einkernkomplexe $[\text{Mn}(\text{thf})_6]^{2+}$ und $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ verläuft, die die Produkte der Redoxdisproportionierung von $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ in THF^[13] sind und die dann unter THF- und CO-Verdrängung aggregieren.

Daß der planare Mangancluster als Ausgangsverbindung in der Synthese von Heterometallclustern dienen kann, wurde jüngst von Whittlesey und Harakas gezeigt^[14]. Durch Umsetzung von **5** mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ wurde $[(\text{thf})_2\text{MnFe}(\text{CO})_4]_2$ **6** das MnFe-Analogon von **1**, in mäßigen Ausbeuten erhalten.



Während sich die magnetischen Eigenschaften von **1** durch die Annahme eines Triplett-Grundzustands erklären lassen, liegt der um zwei Gerüstelektronen ärmere Mn-Fe-Cluster **6** offenbar in ei-

nem Quintett-Zustand vor. Dieser Befund läßt auf im wesentlichen kovalente Metall-Metall-Wechselwirkungen in **6** schließen, wobei drei der fünf d-Elektronen der Mn-Zentren mit zur M-M(M')-Bindungsbildung herangezogen werden. Ein Vergleich der Lage der $\nu(\text{CO})$ -IR-Banden der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheiten in den Verbindungen **1** und **6** spricht für eine etwas größere Metall-Metall-Bindungspolarität in letzterer.

Mit der Strukturcharakterisierung von **1**, **2** und **4–6** zeichnet sich ein neuer Typ „offenschaliger“ Übergangsmetallcluster ab. Whittlesey hat den Begriff xenophil („fremdliebend“) für diese Klasse von Verbindungen vorgeschlagen, um die unterschiedlichen Eigenschaften der aneinander gebundenen Komplexfragmente zu charakterisieren. Eine gründlichere theoretische Untersuchung der Metall-Metall-Bindung in den Komplexen sollte jedoch einer endgültigen Kategorisierung vorangehen.

Die thermische Labilität der bisher bekannten Verbindungen dieses Typs und ihre partielle Desaggregation in Lösung haben die Untersuchung ihrer chemischen Reaktivität bisher behindert. Um eine höhere Stabilität zu erreichen, muß das Augenmerk sicherlich auf den Komplexfragmenten des „Werner-Typs“ liegen, da diese höchstwahrscheinlich die primären Angriffspunkte bieten. Wie auch in der Chemie der „Early-Late“-Heterobimetallkomplexe^[3b, h] könnte durch geeignete Wahl von z.B. Chelatliganden, die diese Metallzentren kinetisch zu stabilisieren vermögen ohne dabei die Dissoziation in solvensgetrennte Ionenpaare zu bewirken, dieses Ziel erreicht werden. Damit wäre ein Einstieg in die systematische Entwicklung dieses Gebiets gegeben. Die moderne Koordinationschemie bietet ein ganzes Arsenal an Liganden zu diesem Zweck.

Stichworte: Carbonylkomplexe · Cluster · Metall-Metall-Bindungen · Redoxdisproportionierungen

- [1] Siehe z.B. a) F. A. Cotton, *Q. Rev.* **1966**, *20*, 389; b) J. Lewis, R. S. Nyholm, *Sci. Prog. (London)* **1964**, *208*, 557; c) P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 285.
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 1053.
- [3] a) C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 665; b) *Organometallics* **1984**, *3*, 504; c) C. P. Casey, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 205; d) W. S. Sartain, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5818; e) *Organometallics* **1987**, *6*, 1812; f) *ibid.* **1989**, *8*, 2153; g) D. Selent, R. Beckhaus, J. Pickart, *ibid.* **1993**, *12*, 2857; h) S. Friedrich, H. Memmler, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 676; i) B. Findeis, M. Schubart, C. Platzek, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Commun.* **1996**, 219.
- [4] G. Fachinetti, G. Fochi, T. Funaioli, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 89.
- [5] G. Fachinetti, G. Fochi, T. Funaioli, P. F. Zanazzi, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 680.
- [6] Siehe z. B.: W. Hieber, F. Sonnenkalb, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 558, zit. Lit. Historischer Rückblick: W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, *8*, 1.
- [7] C. Mealli, D. M. Proserpio, G. Fachinetti, T. Funaioli, G. Fochi, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1122.
- [8] G. Jansen, C. E. Housecroft, persönliche Mitteilung.
- [9] G. Kong, G. N. Harakas, B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3502.
- [10] R. Ahlrichs, D. Fenske, H. Oesen, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 323.
- [11] M. Schollenberger, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 350.
- [12] H. Tang, D. M. Hoffman, T. A. Albright, H. Deng, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1616.
- [13] In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, daß $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ nach photochemischer Anregung in THF zu $[\text{Mn}(\text{thf})_6]^{2+}$ und $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ disproportioniert: B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, 185.
- [14] G. N. Harakas, B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3210.