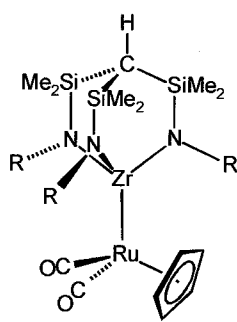
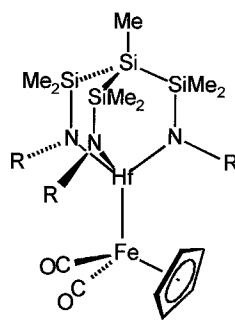


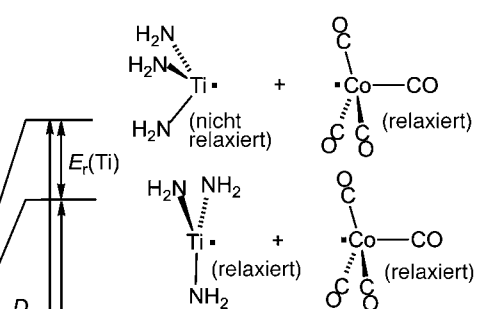
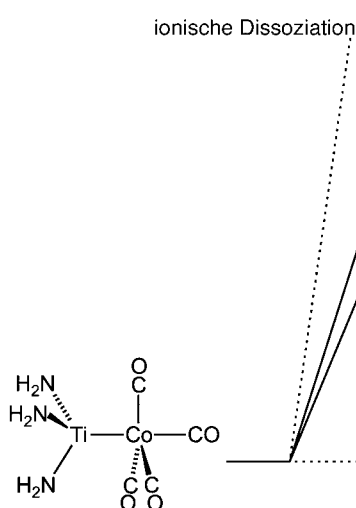
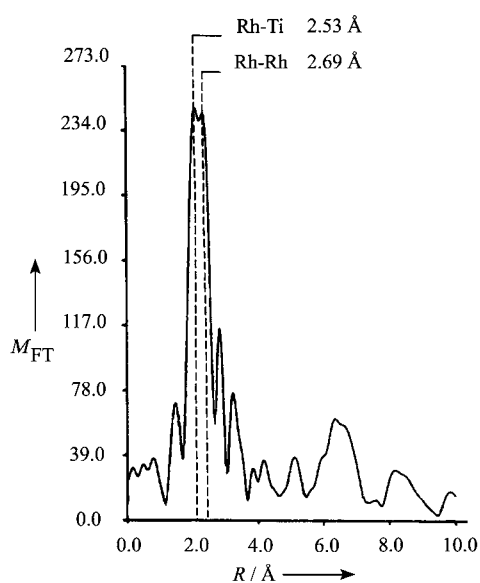
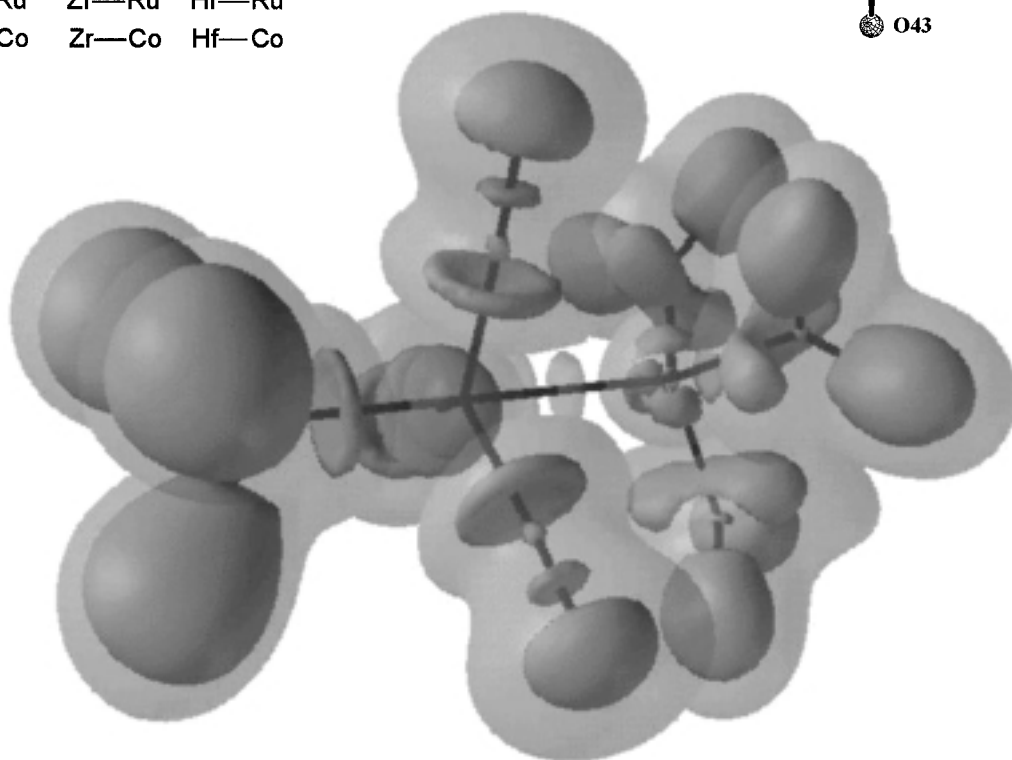
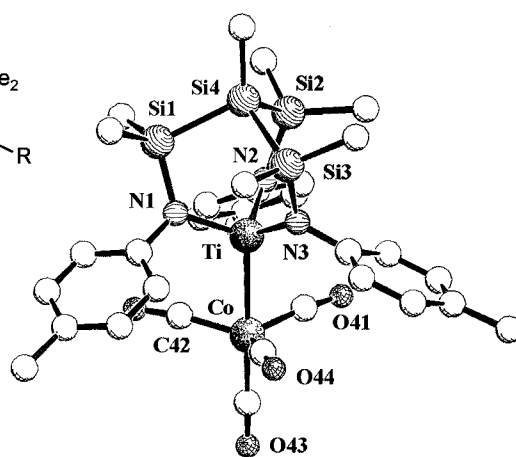
Ti—Fe
Ti—Ru
Ti—Co



Zr—Fe
Zr—Ru
Zr—Co



Hf—Fe
Hf—Ru
Hf—Co



	BLYP	B3LYP	
D_{nr}	60.0	47.2	[kcal mol ⁻¹]
D_r	50.7	36.6	
$E_r(\text{Ti})$	9.3	10.6	

Stark polare Metall-Metall-Bindungen in Heterodimetallkomplexen des „Early-Late“-Typs

Lutz H. Gade*

Professor Helmut Werner gewidmet

Bindungspolarität in ihrer extremsten Form in Metall-Metall-Bindungen der Übergangsmetalle findet man in Zwei- und Mehrkernkomplexen, in denen Komplexfragmente der Metalle von beiden Enden des d-Blocks im Periodensystem direkt aneinander gebunden sind. Diese Verknüpfung von Metallzentren mit sehr unterschiedlichen redoxchemischen Eigenschaften durch eine direkte Metall-Metall-Bindung war lange Zeit eine große Herausforderung für den präparativ arbeitenden Komplexchemiker. Die Unterdrückung von Reaktionswegen, die über Einelektronentransfer zur Zersetzung

der Komplexe führen, sowie die Abschirmung der hochgradig Lewis-aciden frühen Übergangsmetalle durch geeignet konzipierte Ligandensphären haben die systematische Erforschung dieser Verbindungsklasse erst ermöglicht. Zeitgleich mit dieser Entwicklung haben jüngste konzeptionelle Fortschritte bei der theoretischen Beschreibung der Bindungspolarität unser Verständnis der Eigenschaften dieser Metall-Metall-Bindungen verfeinert. Den stärksten Anreiz für die Entwicklung auf diesem Gebiet bietet die Untersuchung der kooperativen Reaktivität zweier oder mehrerer Ko-

ordinationszentren gegenüber organischen Substraten. Diese Kooperativität, die sich in den unterschiedlichen Funktionen der Metalle bei der Umwandlung organischer Verbindungen manifestierte, bietet vielversprechende Ansätze für die Entwicklung neuer stöchiometrischer oder sogar katalytischer Reaktionstypen.

Stichwörter: Clusterverbindungen • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Metallorganische Verbindungen • Übergangsmetalle

1. Einleitung

Eine Metall-Metall-Bindung in einem Mehrkernkomplex ist dessen charakteristische Struktureinheit und beinhaltet gleichzeitig ein Reaktionsvermögen, durch das sie sich von den anderen strukturellen Komponenten des Moleküls unterscheidet.^[1–3] Ihre chemischen Eigenschaften hängen nicht nur entscheidend von der Art der miteinander verbundenen Metalle ab, sondern in gleichem Maße von den jeweiligen Ligandensphären. Letztere bestimmen die formalen Oxidationsstufen der Metallzentren und damit bis zu einem gewissen Grad die Ladungsverteilung zwischen ihnen.

Zwei benachbarte Metallzentren können im Prinzip gleichzeitig mit einem in die Ligandensphäre eintretenden Molekül wechselwirken. Polarisiert man die Metall-Metall-Bindung

durch die Wahl unterschiedlicher Metalle oder Ligandenätze, so wird diese Wechselwirkung mit einem angreifenden Liganden oder Substrat nicht mehr symmetrisch sein. Je größer der Unterschied zwischen den Komplexfragmenten und je größer damit die Polarität der Metall-Metall-Bindung, desto klarer unterscheidbar ist die Rolle, die die Metalle bei der Transformation des Substrats spielen. Findet eine Beschleunigung der Umsetzung durch die gleichzeitige Beteiligung beider Metallzentren statt, spricht man auch häufig von einer *kooperativen* Wechselwirkung. Es ist diese Kooperativität, mitunter auch als „dimetallische Aktivierung“ bezeichnet,^[4] die interessante Möglichkeiten in stöchiometrischen oder sogar katalytischen Umsetzungen verspricht. In seiner augenfälligsten Form ist dieses Konzept in der Chemie der Heterodimetallkomplexe des „Early-Late“-Typs verwirklicht, in denen Komplexfragmente mit Metallzentren in hohen Oxidationsstufen ohne oder nur mit wenigen d-Elektronen direkt an solche der d-elektronenreichen späten Übergangsmetalle (in relativ niedrigen formalen Oxidationsstufen) gebunden sind.^[5]

Die sich stark unterscheidenden Redox Eigenschaften solcher durch eine direkte Metall-Metall-Bindung verknüpften

[*] Prof. L. H. Gade
Laboratoire de Chimie Organométallique et de Catalyse
(CNRS, UMR 7513)
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33) 388-416045
E-mail: gade@chimie.u-strasbg.fr

Komplexfragmente haben viele frühe Versuche vereitelt, Verbindungen dieses Typs mit ausreichender Stabilität zu synthetisieren und damit auf ihre Reaktivität hin zu untersuchen. Dies ist in systematischer Weise erst im vergangenen Jahrzehnt gelungen. Der dabei erzielte Fortschritt vor allem in Hinblick auf ihre Reaktivität ist Gegenstand dieses Aufsatzes. Unser Hauptaugenmerk wird allerdings auf den Eigenschaften der stark polaren Metall-Metall-Bindungen liegen.

1.1. Direkte Metall-Metall-Bindungen in Mehrkernkomplexen: ein kurzer historischer Rückblick

Es gibt wenige Beispiele aus der Anorganischen Chemie, die sich ähnlich gut zur Veranschaulichung von T. S. Kuhns Postulat des Paradigmenwechsels in der Wissenschaft^[6] eignen wie die Formulierung kovalenter Bindungen zwischen Metallatomen in Mehrkernkomplexen. Mit der Annahme des neuen Paradigmas wurden Metall-Metall-Bindungen als Strukturprinzip in den späten 50er und frühen 60er Jahren etabliert. Dies geschah also nicht als natürliche Weiterentwicklung der Koordinationstheorie Alfred Werners,^[7] sondern vielmehr im Widerspruch zu dieser, angesichts einer stetig wachsenden Anzahl experimenteller Befunde, die nicht mehr mit den damals allgemein akzeptierten Regeln der Strukturchemie in Einklang zu bringen waren.^[8]

Die ersten Schritte in dieser Entwicklung datieren aus der Mitte der 20er Jahre, als die Kristallstrukturen der Quecksilber(II)-halogenide erstmals bestimmt und dabei Hg-Hg-Abstände von ca. 2.5 Å erhalten wurden.^[9] Die sich daraus ergebende Möglichkeit einer direkten Metall-Metall-Bindung im Diquecksilber-Dikation wurde darüber hinaus durch die Beobachtung einer intensiven niederfrequenten Schwingungsbande im Raman-Spektrum von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (171 cm^{-1}) durch Woodward gestützt.^[10] Diese frühen Spekulationen fanden jedoch wenig Beachtung und erst die Veröffentlichung der Kristallstrukturanalyse von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ 1939 durch Powell und Ewens, in der diese ein Fe-Fe-Bindung diskutierten, stieß auf größeres Interesse.^[11] Die Annahme einer direkten Metall-Metall-Bindung in dem Eisen-Zweikernkomplex wurde sofort von Pauling unterstützt und findet sich schon in der Ausgabe seines Buch „The Nature of the Chemical Bond“ von

1940 wieder,^[12] auch wenn diese Auffassung nicht unwidersprochen blieb.^[13]

Die Bedeutung der Röntgenkristallographie für die weitere Entwicklung spiegelt sich in der Untersuchung der Struktur des Trianions $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ wider,^[14] die einen sehr kurzen Metall-Metall-Abstand aufweist, sowie in der Entdeckung von Metalloktaedern in $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ta}_6\text{X}_{14}]$ (X = Cl, Br) durch C. Brosset^[15] und L. Pauling^[16] im Zeitraum zwischen 1935 und 1950. In diesen Verbindungen sind die Metall-Metall-Polyederkanten durch Liganden überbrückt, sodass die strukturelle Bedeutung der Metall-Metall-Wechselwirkungen bis zu einem gewissen Grade uneindeutig blieb. Direkte Metall-Metall-Bindungen ohne Brückenliganden wurden 1956 und 1957 erstmals für die Komplexe $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$ und $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ (M = Mn, Re) nachgewiesen.^[17, 18]

Seit 1960 setzte eine rasche anwachsende Publikations-tätigkeit über verschiedene Aspekte der Metall-Metall-Bindung ein. Die Entdeckung von Metall-Metall-Mehrfachbindungen durch F. A. Cotton und Mitarbeiter zählt zu den herausragenden Forschungsergebnissen aus dieser Zeit.^[19] Dies begann zunächst mit dem Bericht über die Struktur von $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ und ihre theoretische Analyse, die zur Formulierung von Re-Re-Doppelbindungen führte.^[20] Eine Bindungsmultiplizität größer als drei wurde 1964 erstmals mit der Re-Re-Vierfachbindung im Zweikernkomplex $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ gefunden,^[21] während das fehlende Glied in der Serie, eine Metall-Metall-Dreifachbindung, erstmals in $[\text{Re}_2\text{Cl}_5(\text{dth})]$ (dth = $\text{H}_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$) nachgewiesen wurde.^[22]

Die Formulierung direkter Metall-Metall-Bindungen ist heutzutage fester Bestandteil der konzeptionellen Struktur der Anorganischen Chemie.^[23, 24] Die strukturellen Eigenschaften und die Reaktivität zwei- und mehrkerniger Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen ist vielfach und ausführlich besprochen worden, und das Studium dieser Verbindungen hat eine Fülle von Bindungs- und Reaktionstypen zutage gefördert.^[1–3] Die Stabilisierung und eindeutige Charakterisierung von Komplexen, die stark polare Metall-Metall-Bindungen zwischen Metallen von beiden Enden des Übergangsmetallblocks aufweisen, ist erst seit den späten 70er Jahren gelungen.^[5] Die erste strukturelle Charakterisierung einer solchen Metall-Metall-Bindung gelang Schmid und



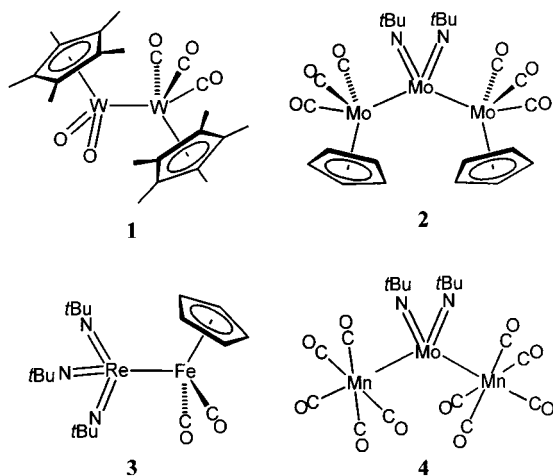
Lutz H. Gade, geboren 1963 in Bonn, verbrachte den größten Teil seiner Kindheit und Jugend in Johannesburg (Südafrika). Sein Chemiestudium absolvierte er an der Universität Bonn und der Technischen Universität München. Anschließend ging er zur Promotion nach Cambridge. Während der Zeit als Doktorand bei Jack Lewis wurde sein Interesse für Fragen der Metall-Metall-Bindung geweckt. Nach Abschluss der Promotion 1991 kehrte er nach Deutschland zurück, um am Institut für Anorganische Chemie in Würzburg seine Habilitation anzufertigen, die er 1996 abschloss. 1998 folgte er einem Ruf auf eine Professur an der Université Louis Pasteur in Strasbourg als Nachfolger von Raymond Weiss, wo er dem Laboratoire de Chimie Organométallique et de Catalyse vorsteht. Seine Forschungsinteressen liegen im Bereich der Koordinationschemie, der Organometallchemie und der homogenen Katalyse. Seine Arbeiten wurden unter anderem mit dem ADUC-Preis (1994), dem Heinz-Maier-Leibnitz-Preis (1997), dem Gerhard-Hess-Förderpreis der DFG (1998) und dem Akademiepreis für Chemie der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen (1999) ausgezeichnet.

Mitarbeitern für den recht kompliziert aufgebauten Mehrkernkomplex $[\text{Cp}\{\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})\}_2\text{Ti-Co}(\text{CO})_4]$, der durch Reaktion von $[\text{CpTiCl}_3]$ mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ erhalten wurde.^[25] Eine systematische Untersuchung dieser Verbindungsklasse scheiterte aber anfänglich an der thermischen Labilität der meisten auf diese oder ähnliche Weise erhaltenen Komplexe.

2. Polarität von Metall-Metall-Bindungen

Homonucleare Komplexe, die Metall-Metall-Bindungen enthalten, sind meist symmetrische „Dimere“, in denen die Bindung zwischen den beiden Metallatomen folglich unpolar ist. Diese Situation findet man in einer großen Zahl von Mehrkernkomplexen mit M-M-Bindungen unterschiedlicher Multiplizität. Ein gewisses Maß an Bindungspolarität erhält man durch Ligandensubstitution an einem der Metallzentren einer *homodinuclearen* Komplexverbindung oder durch die Verknüpfung verschiedener Metalle, was zu *heterodinuclearen* Komplexen führt.

Stark polare Metall-Metall-Bindungen sind zu erwarten, wenn die Metallzentren der beiden Komplexfragmente sich in ihren atomaren Partialladungen erheblich unterscheiden. Dies ist bei sehr unterschiedlichen formalen Oxidationsstufen der Fall. Auf diese Weise können sogar Homodimetallkomplexe stark polare Metall-Metall-Bindungen enthalten, wie z. B. die Verbindungen **1** und **2** in Schema 1.^[26–28] Gleiches gilt

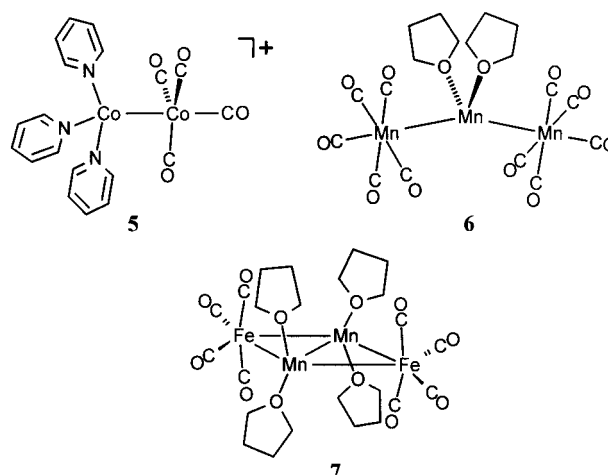


Schema 1. Komplexe mit polaren Metall-Metall-Bindungen zwischen Metallzentren in hohen und niedrigen formalen Oxidationsstufen.

für die Komplexe **3** und **4**, in denen Metallzentren, die im Periodensystem nahe beieinander liegen, in sehr hohen und niedrigen formalen Oxidationsstufen vorliegen. Hierbei spielen die Liganden die Hauptrolle, und zwar die Imidoliganden zur Stabilisierung der hohen Oxidationsstufe und die Carbonylliganden zur Stabilisierung der hohen Elektronendichte der Metallzentren mit niedriger formaler Oxidationszahl.

Ein zweiter Komplexotyp, in dem ein hoher Grad an M-M'-Bindungspolarität durch extrem unterschiedliche Ligandensphären bedingt ist, wurde erstmals als Produkt von Redoxdisproportionierungen binärer Metallcarbonyle in Gegenwart harter Donorliganden isoliert. Ein Beispiel dafür ist

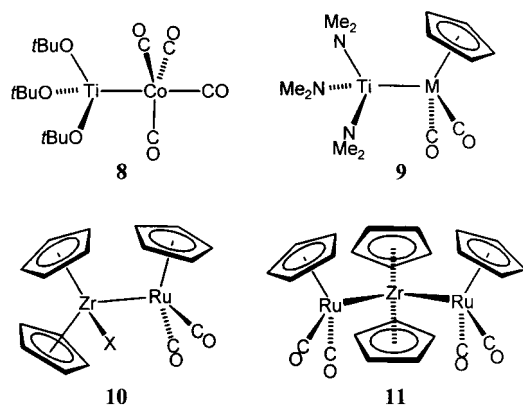
der von Fachinetti und Mitarbeitern charakterisierte Dicobaltkomplex **5** (Schema 2). Dieser entstand bei der Umsetzung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ mit Pyridin (py) und wurde von den Autoren als Kontaktionenpaar aus den Komplexen $[\text{Co}(\text{py})_3]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ interpretiert.^[29]



Schema 2. „Xenophile“ Clusterkomplexe mit polaren Metall-Metall-Bindungen.

Die Mehrkernkomplexe **6** und **7**, in denen „klassische“ Komplexfragmente des Werner-Typs mit Metallcarbonylen verknüpft sind, sind weitere Beispiele für diese Verbindungsklasse, für die der Begriff „xenophil“ (fremdenfreundlich) vorgeschlagen wurde.^[30–32] Ihre leichte (aber nicht zersetzungsfreie) ionische Dissoziation in polaren Donorlösungsmitteln stützt die Vorstellung hochgradig polarer Metall-Metall-Bindungsverhältnisse. Ein wesentlicher Grund für diese Tendenz, in Lösung zu dissoziieren, mag allerdings auch die inhärente Schwäche der Metall-Metall-Bindungen zwischen Komplexfragmenten mit stark divergierendem Bindungsvermögen sein. In den „klassischen“ Koordinationsverbindungen mit Zentralatomen in mittlerer Oxidationsstufe, die eine Koordinationssphäre aus harten Liganden aufweisen, ist die d-Orbitalschale stark kontrahiert und nur in geringem Maße an der Metall-Ligand-Bindung beteiligt (was übrigens ein Grund für die Anwendbarkeit der Ligandenfeldtheorie auf diese Komplextypen ist).^[33] Die Überlappung der d-Orbitale mit denen eines benachbarten Metallcarbonylfragments ist daher eher gering und die kovalente Bindungsordnung entsprechend niedrig. Xu und Lin veröffentlichten 1998 eine theoretische Studie über solche „xenophilen“ Komplexe und fanden dabei hohe Partialladungen auf den miteinander verbundenen Komplexfragmenten.^[34] Darüber hinaus erklärten sie die wesentlichen Aspekte des Magnetismus dieser Verbindungen, ohne allerdings auf die Fragen der Metall-Metall-Bindungsstärke und Polarität näher einzugehen.

Die dritte und möglicherweise radikalste Strategie zur Bildung stark polarer Metall-Metall-Bindungen besteht in der Verknüpfung von Komplexfragmenten von beiden Enden des d-Blocks im Periodensystem (**8–11**, Schema 3).^[35–39, 41–44] Die d-elektronenreichen Metallatome in diesen Heterodimetallkomplexen des „Early-Late“-Typs sind direkt an die d-elek-



Schema 3. Heterodimetallkomplexe des „Early-Late“-Typs mit unverbrückten Metall-Metall-Bindungen.

tonenarmen Metallzentren gebunden. Das Prinzip ähnelt also dem bereits für die Komplexe mit Metallzentren in sehr unterschiedlichen Oxidationsstufen besprochenen. In beiden Komplextypen ergibt sich aus den Frequenzen der $\nu(\text{CO})$ -Banden, dass die negative Partialladung auf dem Fragment eines späten (niedervalenten) Übergangsmetalls ungefähr in der Mitte zwischen denen der Homometall-Zweikernkomplexe und der der Carbonylmetailat-Anionen liegt. Einen Überblick über die $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen des $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}$ -Fragments, das an verschiedene frühe Übergangsmetallzentren gebunden ist, gibt Tabelle 1. Die schwingungsspektroskopischen Daten werden darin mit denen von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^-$ in Beziehung gesetzt.^[40]

Tabelle 1. Carbonyl-Streckschwingungsfrequenzen in den Infrarotspektren von Ti-Fe-, Zr-Fe- und Hf-Fe-Heterodimetallkomplexen, die das $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}$ -Fragment enthalten.

Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{sym}}(\text{CO}), \tilde{\nu}_{\text{asym}}(\text{CO})$ [cm ⁻¹]	Lit.
Ti-Fe		
$[\{\text{MeSi}[\text{SiMe}_2\text{N}(p\text{-Tol})]_3\}\text{Ti-FeCp}(\text{CO})_2]$	1978, 1931	[44]
$[\{\text{HC}[\text{SiMe}_2\text{N}(p\text{-Tol})]_3\}\text{Ti-FeCp}(\text{CO})_2]$	1975, 1928	[42]
$[\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_3\}\text{Ti-FeCp}(\text{CO})_2]$	1968, 1916	[42]
$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Ti-FeCp}(\text{CO})_2]$	1948, 1898	[35]
Zr-Fe		
$[\{\text{MeSi}[\text{SiMe}_2\text{N}(p\text{-Tol})]_3\}\text{Zr-FeCp}(\text{CO})_2]$	1961, 1910	[44]
$[\{\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_3\}(\text{Cp})\text{Zr-FeCp}(\text{CO})_2]$	1947, 1895	[43a]
$[\text{Cp}_2(\text{Me})\text{Zr-FeCp}(\text{CO})_2]$	1937, 1872	[37]
Hf-Fe		
$[\{\text{MeSi}[\text{SiMe}_2\text{N}(p\text{-Tol})]_3\}\text{Hf-FeCp}(\text{CO})_2]$	1969, 1915	[44]
$[\text{K}[\text{FeCp}(\text{CO})_2]]$	1866, 1772	[40]

2.1. Metall-Metall-Wechselwirkung zwischen frühen und späten Übergangsmetallen in nackten Cluster-Dimeren und intermetallischen Phasen

Die Bindungssituation zwischen Metallatomen von beiden Enden des d-Blocks wurde erstmals für feste intermetallische Phasen diskutiert. Vor mehr als 25 Jahren postulierten Brewer und Wengert Trends für die Stabilität und die chemischen Eigenschaften von Übergangsmetall-Legierungen.^[45a] Ein Ergebnis dieser Arbeiten war die These, dass besonders

stabile Legierungen durch Kombination früher und später Übergangsmetalle zu erwarten seien. Die Hetero-Metall-Metall-Bindung hat man sich dabei als eine Art Lewis-Säure-Lewis-Base-Wechselwirkung vorzustellen, bei der gepaarte d-Elektronen des späten Übergangsmetalls zur Population in den Acceptor-Kristallorbitalen des frühen Übergangsmetalls beitragen. Eine Optimierung dieser Komplementarität würde sich dann in besonders hohen Bildungsenthalpien der intermetallischen Phasen niederschlagen. Die thermodynamischen Daten, die Topor und Kleppa für eine ganze Reihe binärer intermetallischer Phasen erhielten, scheinen diese Vorstellung zu stützen.^[45b]

Diese Stabilitätstrends für Festkörper erhielten weitere Unterstützung durch die Ergebnisse theoretischer Studien an Heterometall-Dimeren in der Gasphase.^[46] Die für die Metalldimere aus Eisen und einem zweiten Übergangsmetall gefundenen Dissoziationsenergien sind in Tabelle 2 zusammen-

Tabelle 2. Dissoziationsenergien D° zweiatomiger M-Fe-Moleküle.

M-Fe	$D^\circ(\text{M-Fe})$ [kcal mol ⁻¹]	M-Fe	$D^\circ(\text{M-Fe})$ [kcal mol ⁻¹]
Sc-Fe	55	Fe ₂	18
Ti-Fe	42	Co-Fe	30
V-Fe	44	Ni-Fe	39
Cr-Fe	32	Cu-Fe	30

mengefasst und deuten an, dass ein zunehmender Unterschied in den elektronischen Eigenschaften der zu Fe-M-Einheiten kombinierten Metalle zu erhöhter Stabilität der Metall-Metall-Bindung führt. Bezeichnenderweise ist das Homodimer Fe₂ das am wenigsten stabile Molekül.^[47]

Eine erhöhte Metall-Metall-Bindungsstärke in Heterometall-Festkörpern ergab auch die theoretische Bindungsanalyse einer größeren Anzahl ternärer Systeme, vor allem der Heterometall-Halogenide und -Chalcogenide mit „Early-Late“-Metallkombination, die von Corbett, Hughbanks, Tremel, Harbrecht und anderen untersucht wurden.^[48–52] Ein besonders instruktives Beispiel bietet der ternäre Festkörper Hf₅FeTe₃, über den Abdon und Hughbanks berichteten und in dem sich die Eisenatome im Zentrum dreifach überdachter trigonaler Prismen aus Hafniumatomen befinden (Abbildung 1).^[52] Die Hf-Fe-Abstände innerhalb der Prismen liegen im Bereich zwischen 2.6 und 2.7 Å und lassen auf eine starke bindende Wechselwirkung zwischen den Metallzentren schließen.

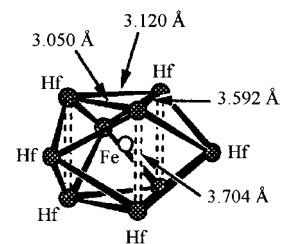


Abbildung 1. Position des Eisenatoms im Zentrum des dreifach überdachten trigonalen Hf-Prismas in Hf₅FeTe₃ (aus Lit. [52]).

Die Bindungsverhältnisse zwischen den Metallzentren wurde auf der Basis von Extended-Hückel(EH)-Bandstrukturrechnungen durch Bestimmung der Kristall-Überlappungspopulationen des Metallgerüsts qualitativ bestimmt. Die gemittelten Kurven für die Hf-Fe- und Hf-Hf-Wechselwirkungen in Hf₅FeTe₃ sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Während die unbesetzten Hf-Hf-bindenden Zustände ober-

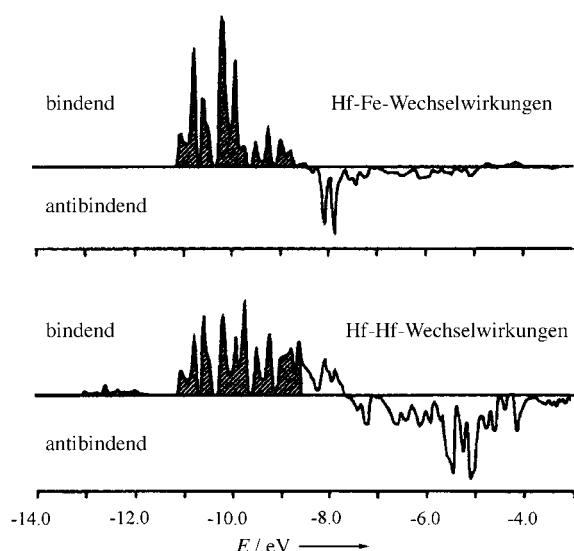


Abbildung 2. Die gemittelten Kristallorbital-Überlappungspopulationen für die Hf-Fe- und Hf-Hf-Wechselwirkungen in Hf_3FeTe_3 (aus Lit. [52]).

halb der Fermi-Grenze erkennen lassen, dass eine Zugabe von Elektronen die Hf-Hf-Bindung verstärken würde, ist die bindende Hf-Fe-Wechselwirkung im vorliegenden Fall offensichtlich optimiert, was der Grund für die Stabilität der Gesamtmetallgerüsts zu sein scheint. Die Hf-Fe-Wechselwirkung ergibt sich als polare kovalente Bindung, bei der die bindenden Metall-Metall-Zustände wie erwartet vorwiegend auf den Fe-Atomen liegen, während die unbesetzten antibindenden Zustände vorwiegend auf den Hf-Atomen lokalisiert sind. Dieses Ergebnis stützt das oben diskutierte Donor-Acceptor-Modell für die bindende Wechselwirkung in intermetallischen Phasen dieser Art.

Wenn nun Metall-Metall-Bindungen der „Early-Late“-Kombination in nackten Clustern oder binären intermetallischen Phasen thermodynamisch bevorzugt sind, weshalb waren Molekülverbindungen mit solchen Metall-Metall-Bindungen bis vor kurzem ausgesprochene Raritäten? Wie eine theoretische Studie an Modellverbindungen für solche Heterodimetallkomplexe gezeigt hat, sind deren Metall-Metall-Bindungen mit Sicherheit nicht weniger stabil als die der homodinuclearen Komplexe.^[53] Die unmittelbare Nähe eines frühen Übergangsmetalls in hoher Oxidationsstufe zu einem niedervalenten späten Übergangsmetall ermöglicht intramolekulare Eielektronentransfer-Prozesse, die ihrerseits zum Zerfall der Zweikernkomplexe führen. Falls zudem das hochgradig Lewis-acide frühe Übergangsmetallzentrum nicht durch eine geeignete Ligandensphäre abgeschirmt wird, werden diese Systeme durch bimolekulare Prozesse und Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel destabilisiert.

2.2. Metall-Metall-Bindungen zwischen Komplexfragmenten mit stark unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften: Einfachbindungen und formale Mehrfachbindungen

Die Komplexe mit M-M'-Bindungen zwischen Metallen der Titangruppe und Fragmenten später Übergangsmetalle kann man sich formal von vierwertigen Verbindungen der 4. Grup-

pe abgeleitet denken, in denen ein anionischer Ligand durch ein Carbonylmetailat-Anion ersetzt wurde. Das Fragment des späten Übergangsmetalls spielt dabei die Rolle eines Pseudohalogenids, eine Betrachtungsweise die bereits von Bursten und Mitarbeitern in ihrer theoretischen Bindungsanalyse solcher Moleküle vorgeschlagen wurde (siehe Abschnitt 2.3).^[54] Die Metall-Metall-Bindung in **1–4** oder Komplexen wie **8–11** kann daher als polare Einfachbindung aufgefasst werden, obwohl die tatsächliche Kovalenzbindungsordnung kleiner als 1 sein kann, wie im folgenden Abschnitt diskutiert wird. Die hohe Oxidationsstufe des frühen Übergangsmetalls und die Metall-Metall-Bindungspolarität führen jedoch zu bemerkenswert kurzen M-M'-Abständen, wenn man diese mit denen von Homodimetall-Systemen vergleicht, bei diesen liegen die Abstände in der Regel zwischen 2.7 und 3.0 Å (siehe Tabelle 3 für verschiedene Ti-M-Komplexe).

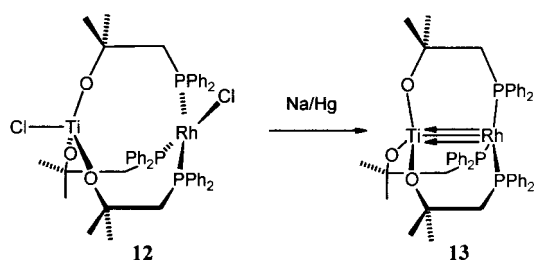
Tabelle 3. Metall-Metall-Bindungslängen in Ti-M-Heterodimetallkomplexen mit unverbrückten Ti-M-Bindungen.

Komplex	<i>d</i> (Ti-M)	Lit.
<i>Ti-Mn</i>		
$[(t\text{BuO})_3\text{Ti-Mn}(\text{CO})_3]$	2.684(1)	[59]
<i>Ti-Fe</i>		
$[\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_3\}\text{Ti-FeCp}(\text{CO})_2]$	2.433 ^[a]	[41]
$[\{\text{MeSi}[\text{SiMe}_2\text{N}(2\text{-FC}_6\text{H}_4)_3]\text{Ti-FeCp}(\text{CO})_2]$	2.433(4)	[82]
$[\{\text{MeSi}[\text{SiMe}_2\text{N}(p\text{-Tol})_3]\text{Ti-FeCp}(\text{CO})_2]$	2.460(1)	[44]
$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Ti-FeCp}(\text{CO})_2]$	2.568 ^[a]	[35]
<i>Ti-Ru</i>		
$[\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_3\}\text{Ti-RuCp}(\text{CO})_2]$	2.527(1)	[41]
$[\{\text{HC}[\text{SiMe}_2\text{N}(p\text{-Tol})_3]\text{Ti-RuCp}(\text{CO})_2]$	2.503(4)	[41]
$[\{\text{MeSi}[\text{SiMe}_2\text{N}(p\text{-Tol})_3]\text{Ti-RuCp}(\text{CO})_2]$	2.5609(8)	[82]
$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Ti-RuCp}(\text{CO})_2]$	2.663(1)	[35]
$[(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2(\text{Me}_2\text{N})\text{Ti-RuCp}(\text{CO})_2]$	2.573(1)	[36]
<i>Ti-Co</i>		
$[\{\text{MeSi}[\text{SiMe}_2\text{N}(p\text{-Tol})_3]\text{Ti-Co}(\text{CO})_3(\text{PTol}_3)]$	2.471(4)	[53]
$[\{\text{MeSi}[\text{SiMe}_2\text{N}(p\text{-Tol})_3]\text{Ti-Co}(\text{CO})_4]$	2.5542(10)	[53]
$[(t\text{BuO})_3\text{Ti-Co}(\text{CO})_4]$	2.565(2)	[39]
$[\text{Cp}[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})_2]\text{Ti-Co}(\text{CO})_4]$	2.614	[25]

[a] Mittelwert zweier unabhängiger Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

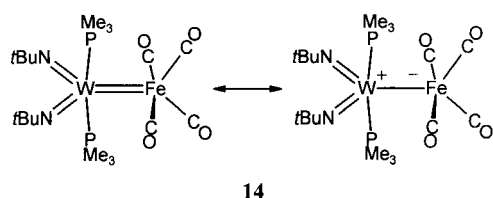
Die Fragmente des frühen Übergangsmetalls in **8** und **9** weisen unbesetzte d-Orbitale mit geeigneter Symmetrie für eine zusätzliche Donor-Acceptor-Wechselwirkung mit einem d-elektronenreichen Fragment eines späten Übergangsmetalls auf. Diese zusätzliche Donor-Acceptor-Wechselwirkung sollte die Metall-Metall-Bindung verstärken und die Bindungsordnung erhöhen, was sich in einem verkürzten interatomaren Abstand niederschlägt.

Ein Komplex mit Metall-Metall-Bindung, der diese Eigenschaft aufweist, wurde von Slaughter und Wolczanski beschrieben.^[55] Durch Reduktion der Zweikernverbindung **12** mit Natriumamalgam erhielten sie den Ti-Rh-gebundenen Komplex **13**. Sein auffallendstes Strukturelement ist die extrem kurze Ti-Rh-Bindung von 2.2142(11) Å, was 0.362 Å unterhalb der Summe der Kovalenzradien liegt. Da die Brückenliganden recht flexibel und unverzerrt sind, wurde dieser kurze Metall-Metall-Abstand als Folge zusätzlicher Ti-Rh-



Donor-Acceptor-Wechselwirkungen und damit erhöhter Bindungsmultiplizität interpretiert.

Stark polare formale Doppelbindungen zwischen Übergangsmetallen wurden für das Produkt der Salzmetathese eines frühen Übergangsmetall $dihalogenids$ mit einem Carbonylmetallat-Dianion erwartet. Ein gut gesichertes Beispiel für diese Art der Metall-Metall-Bindungsbildung ist ein Zweikernkomplex mit Metallfragmenten in deutlich unterschiedlichen Oxidationszuständen. Die Umsetzung des Bis(imido)wolframkomplexes $[W(=NtBu)_2Cl_2]$ mit $K_2[Fe(CO)_4]$ in Gegenwart von Trimethylphosphan lieferte den W-Fe-Komplex **14**.^[56] Obwohl die Struktur von **14** durch eine Röntgenstruk-



14

turanalyse gesichert ist, ist die Interpretation der W-Fe-Bindung nicht trivial. In Verbindungen mit derart hoher M-M'-Bindungspolarität ist eine zwitterionische Formulierung mit einer Kovalenzbindungsordnung von ungefähr 1 ebenfalls möglich. Eine theoretische Analyse dieser Metall-Metall-Bindung ist zweifelsohne ein Desiderat der Untersuchungen auf diesem Gebiet.

2.3. Die Polarität von Metall-Metall-Bindungen: eine theoretische Analyse

Das Konzept der Bindungspolarität, das in der Hauptgruppenchemie unter Bezugnahme auf die Elektronegativität der aneinander gebundenen Atome verwendet wird, lässt sich nicht problemlos quantitativ auf Bindungen zwischen Übergangsmetallen anwenden. Diese Bindungen können in wesentlich stärkerem Maße von den Ligandensphären der beiden (oder mehrerer) aneinander gebundenen Metallzentren beeinflusst sein als durch die Stellung des Metalls im Periodensystem. Dies erschwert die Beschreibung der Bindungssituation, die in der Regel aufwändige quantenchemische Methoden erfordert, was allerdings die Gefahr birgt, dass sich die dadurch erhaltenen Ergebnisse nicht mehr ohne weiteres im Rahmen der dem Chemiker vertrauten Paradigmen von Struktur und chemischer Bindung interpretieren lassen.

Die ersten Versuche, das Problem der Bindungspolarität in Zweikernkomplexen des „Early-Late“-Typs in den Griff zu bekommen, gehen auf Bursten und Novo-Gradac zurück, die mit der $X\alpha$ -SW-Methode das von Casey synthetisierte System $[Cp_2(X)Zr-RuCp(CO)_2]$ **10** sowie den analogen Th-Ru-Komplex $[Cp_2(X)Th-RuCp(CO)_2]$ untersuchten.^[54, 57] Auf der Basis einer Grenzorbinaleanalyse kamen die Autoren zu dem Schluss, dass die Metall-Metall-Bindung in beiden Systemen sehr ähnlich verstanden werden kann, und zwar als Donor-Acceptor-Wechselwirkung des gefüllten $4d_{z^2}$ -Orbitals des Rutheniumatoms mit dem unbesetzten d_{z^2} -Orbital von Thorium oder Zirkonium. Daraus resultiert ein leicht gebogenes M-Ru- σ -Bindungssymbol, zu dem zu 15 % das Grenzorbinale des Zirkoniumatoms und zu 75 % das des Rutheniumatoms beitragen (Abbildung 3). Dieser ungleichgewichtige Beitrag

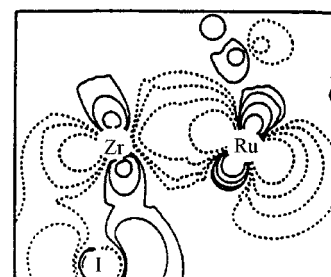
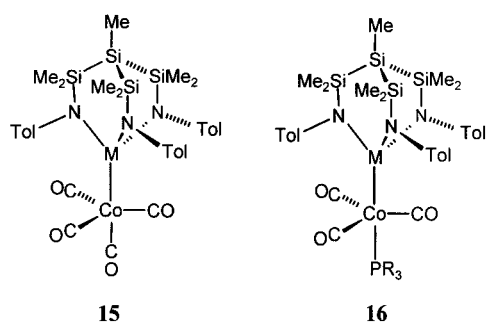


Abbildung 3. Konturdiagramm des bindenden Molekülorbitals der Metall-Metall-Bindung in **10** (X=I) in der I-Zr-Ru-Ebene.

der Grenzorbinale der beiden Metallzentren zum bindenden σ -Molekülorbital der Metall-Metall-Bindung kann qualitativ als Ausdruck starker Bindungspolarität interpretiert werden.

Kurz nach dieser ersten Untersuchung veröffentlichten Wolcanski und Mitarbeiter Extended-Hückel-Rechnungen zu einer Reihe von Heterodimetallkomplexen des „Early-Late“-Typs,^[58] und in jüngerer Zeit berichteten Selent et al. über die Ergebnisse einer EH-Molekülorbital(MO)-Studie von $[(tBuO)_3Ti-M(CO)_n]$ (M = Co, Mn; $n = 4$ bzw. 5).^[59] Alle Analysen dieser Art lassen qualitative Rückschlüsse auf die Polarität der Metall-Metall-Bindung zu. Allerdings sind sie ungeeignet, die Metall-Metall-Bindungspolarität zumindest halbquantitativ zu beschreiben. Eine kürzlich veröffentlichte theoretische Studie, die sich mit den genannten prinzipiellen Schwierigkeiten auseinandersetzt und zudem eine dem gegenwärtigen Stand der Forschung entsprechende theoretische Analyse der M-M'-Bindungssituation in einem geeignet gewählten Modellsystem liefert,^[53] soll im Folgenden näher vorgestellt werden.

Ein wichtiger Aspekt bei der Auswahl eines geeigneten Systems für die theoretische Bindungsanalyse war die Molekülsymmetrie der Verbindung. Um die Ergebnisse von Rechnung und Experiment leichter verstehen zu können, war es wünschenswert, zwei Komplexfragmente gleicher Symmetrie bezüglich der Metall-Metall-Bindungsachse in dem zu untersuchenden System zu haben. Beispiele hierfür gibt es in der Tat, so etwa die Komplexe **15** und **16**, in denen die transaxiale Koordinationsstelle am Cobaltatom entweder durch CO oder einen Phosphanliganden besetzt ist (Schema 4).



Schema 4. Die Ti-Co- und Zr-Co-Heterodimetallkomplexe **15** bzw. **16** ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$; $R = \text{Aryl}$). Tol = $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$.

Eine röntgenkristallographische Studie an vier Komplexen mit Ti-Co- und Zr-Co-Bindungen, mit und ohne transaxialen Phosphansubstituenten, bildete das experimentelle „Bezugssystem“ für die Strukturparameter (Abbildung 4). Für die mit Hilfe moderner Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Methoden

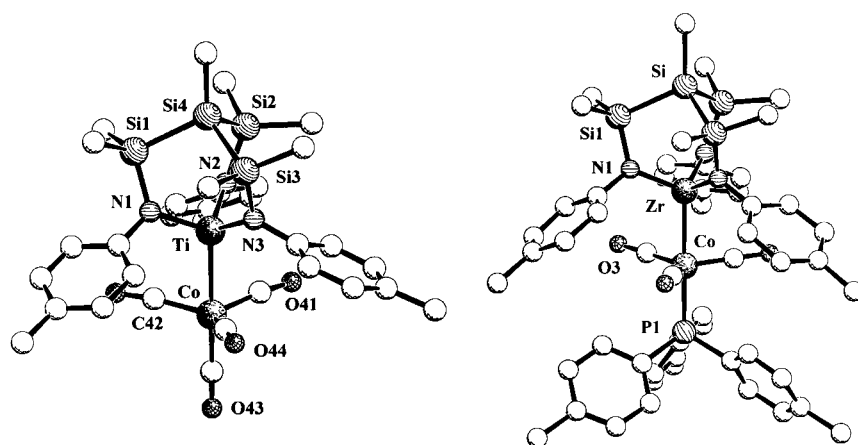
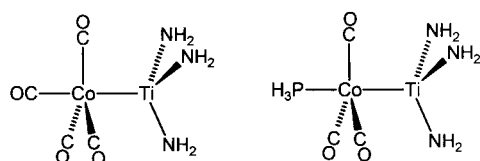


Abbildung 4. Molekülstrukturen der beiden M-Co-Heterodimetallkomplexe $[\text{MeSi}[\text{SiMe}_2\text{N}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3]\text{M-Co}(\text{CO})_3(\text{L})]$ ($M = \text{Ti, Zr}$).

optimierten Strukturen der Heterodimetall-Modellkomplexe $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{Ti-Co}(\text{CO})_4]$ und $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{Ti-Co}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (Schema 5) wurde eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Vergleichsdaten gefunden.



Schema 5. Die in der theoretischen Studie Lit. [53] untersuchten Modellkomplexe.

Um den Grad der Polarität der Metall-Metall-Bindung zu ermitteln, wurden mehrere voneinander unabhängige theoretische Methoden verwendet. Dazu zählten auf der einen Seite auf der MO-Theorie basierende Populationsanalysen, wie z. B. die Natürliche Populationsanalyse (NPA)^[60] zusammen mit der Bestimmung der Wiberg-Bindungsindices^[61] und einer „Charge-Decomposition“-Analyse (CDA).^[62] Anderer-

seits kamen auch Methoden zum Einsatz, die prinzipiell unabhängig von der Orbitalnäherung sind, wie beispielsweise Baders AIM-Methode („atoms in molecules“)^[63–65] zusammen mit der von Becke, Edgecombe und Savin eingeführten Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF).^[66]

Mit Hilfe dieser theoretischen Methoden, vor allem der Kombination aus Bader-Analyse und ELF, wurde ein in sich konsistentes Bild der Ti-Co-Bindungen in den oben genannten Komplexen erhalten: Die Kovalenzbindungsordnung zwischen den Metallen beträgt weniger als 0.5 und wird durch den transaxialen Liganden am Cobaltatom beeinflusst (um ca. 0.1). Außerdem wurden hohe Partialladungen auf den Komplexfragmenten von mehr als 0.5 e gefunden, was die starke Polarität der Ti-Co-Bindungen bestätigt. Eine Isofläche der Elektronendichteverteilung von $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{Ti-Co}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ ist in Abbildung 5 wiedergegeben, die deutlich die niedrige Elektronendichte zwischen den Metallzentren im Vergleich zu der im Bereich der Metall-Ligand-Domänen wiedergibt.

Auch dies kann als Hinweis auf die hohe Ti-Co-Bindungspolarität interpretiert werden.^[53]

Eine Veranschaulichung des Charakters der Ti-Co-Bindung erhält man am überzeugendsten durch die Darstellung der ELF-Isofläche relativ zur AIM-Grenzfläche zwischen beiden Komplexfragmenten. Die ELF wurde ursprünglich von Becke und Edgecombe^[66] im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie als eine Funktion der sphärisch gemittelten Wahrscheinlichkeit eingeführt, ein Elektron mit einer vorgegeben Spinorientierung in Nachbarschaft zu einem Elektron derselben Spinausrichtung zu finden. Dies ist indirekt ein Maß für die Lokalisierung eines spingepaarten Elektronenpaares. Die ELF ist dann so

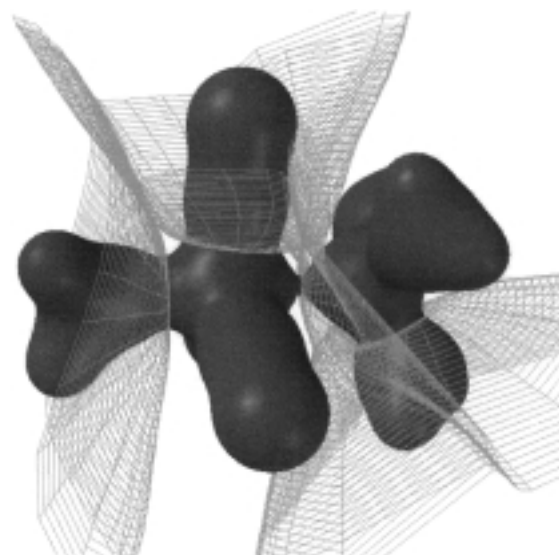


Abbildung 5. Die Isofläche der Elektronendichte von $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{Ti-Co}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ ($\lg(\rho) = -1.3$) sowie einige der AIM-Grenzflächen um die Metallatome. Die $(\text{H}_3\text{P})(\text{CO})_3\text{Co}$ -Einheit befindet sich links, das $[\text{Ti}(\text{NH}_2)_3]$ -Fragment rechts. Man beachte die geringe Elektronendichte zwischen den Metallatomen.

konstruiert, dass sie Werte nahe 1 in Bereichen hoher Dichte gepaarter Elektronen (oder einzelner ungepaarter Elektronen) annimmt, während sie sich in Bereichen mit geringer Elektronenpaarung 0 annähert. Abbildung 6 gibt die Über-

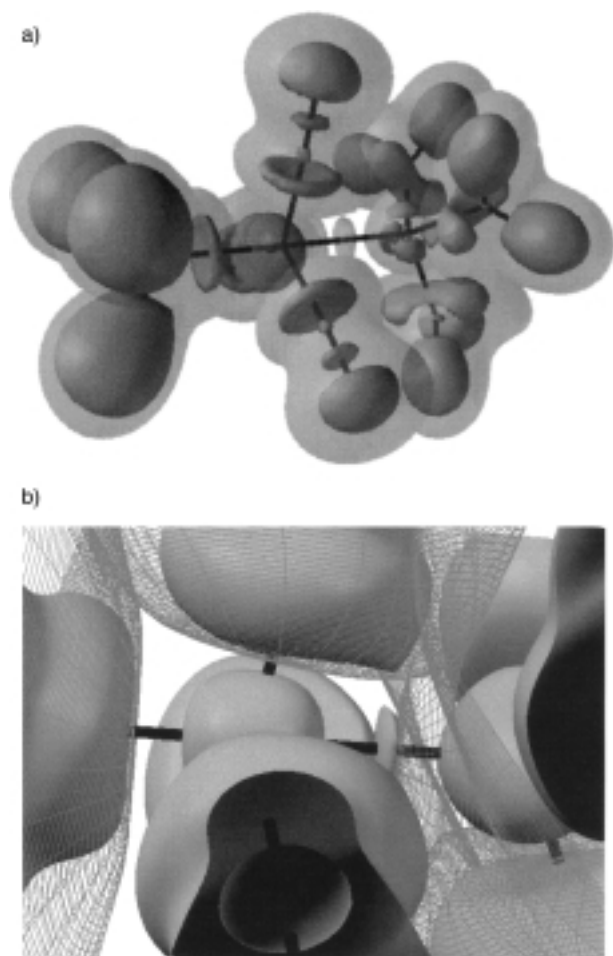


Abbildung 6. a) Zwei Isoflächen der Elektronenlokalisierungsfunktion von $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{Ti-Co}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ ($\text{ELF} = 0.42$: durchscheinend, $\text{ELF} = 0.83$: dunkelgrau). Die Anordnung des Moleküls ist die gleiche wie in Abbildung 5. b) Ein vergrößerter Ausschnitt, der die Co-Ti-Bindungsregion mit $\text{ELF} = 0.43$ und einigen AIM-Grenzflächen zeigt. Deutlich zu sehen ist die Lage des Bindungselektronenpaares in der Nähe der Co-Ti-Grenzfläche.

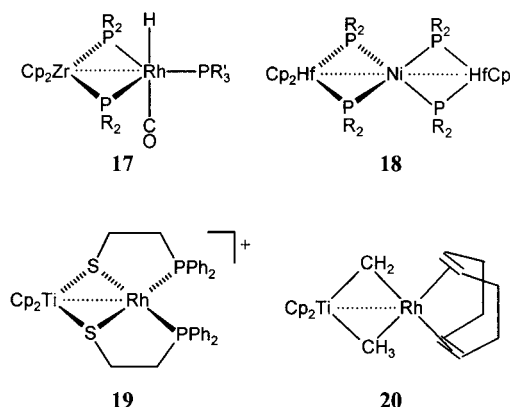
lagerung eines Teils der ELF-Isofläche mit einigen der Bader-Grenzflächen in der Nähe der Metallatome wieder. Die Elektronenlokalisierungsdomäne der Metall-Metall-Bindung ist nahezu scheibenförmig. Sie liegt in der Nähe der Grenzfläche zwischen dem Ti- und dem Co-Atom, und zwar im Wesentlichen auf der Seite des Cobaltatoms, d.h. innerhalb des atomaren Grenzbereichs desjenigen Metallatoms, in dessen Richtung die Bindung hin polarisiert ist.^[67]

Zusammenfassend sei betont, dass Populationsanalysen auf der Grundlage orbitaltheoretischer Rechnungen zwar eine verlässliche Wiedergabe der Polarität einer Bindung gewährleisten. Von einem konzeptionellen Standpunkt aus gesehen ist es aber erst die direkte Analyse der Elektronendichteverteilungen, wie hier durch Kombination von Baders AIM-Analyse und der ELF, die dies unabhängig von MO-Basis-

sätzen vermag. Zudem erlaubt sie, die Polarisierung der Bindung im realen Raum zu visualisieren. Es ist daher zu erwarten, dass diese theoretische Methode verbreitet Anwendung in zukünftigen Analysen der Polarität von Metall-Metall-Bindungen finden wird.

3. Direkt Metall-Metall-gebundene Heterodimetallkomplexe des „Early-Late“-Typs mit und ohne Brückenliganden

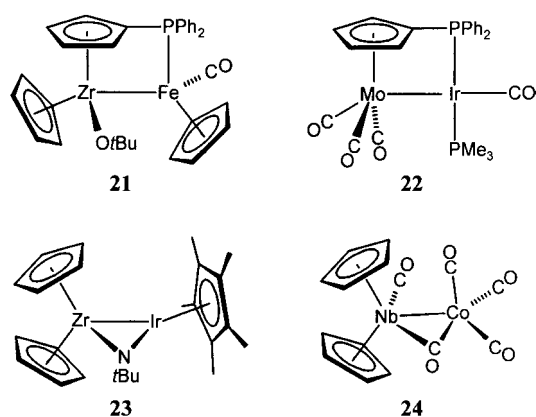
Im Blickpunkt dieses Aufsatzes steht die polare Metall-Metall-Bindung in heterodinuclearen Komplexen des „Early-Late“-Typs. Ihre Bedeutung und strukturelle Funktion ist in den Systemen ohne Brückenliganden eindeutig, und zahlreiche Beispiele dafür sind bereits in den vorigen Abschnitten besprochen worden. Bei weitem die Mehrzahl der bisher untersuchten Heterodimetallkomplexe enthält Brückenliganden. Die Chemie dieser Verbindungen wurde 1989 erstmals von Stephan in einer Übersicht besprochen,^[5a] die später von Chetcuti ergänzt wurde.^[68] Ein genereller Überblick über das gesamte Forschungsgebiet wurde erst kürzlich von Wheatley und Kalck publiziert.^[5b] Typische Beispiele für ligandenverbrückte Heterodimetallkomplexe (**17–20**) sind in Schema 6



Schema 6. Ligandenverbrückte Heterodimetallkomplexe des „Early-Late“-Typs mit ungeklärten Metall-Metall-Bindungsverhältnissen, die alle auch ohne die Annahme einer Metall-Metall-Bindung gedeutet werden könnten. $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$.

zusammengefasst. In allen diesen Systemen ist die Frage nach der möglichen bindenden M-M'-Wechselwirkung nicht zweifelsfrei geklärt, sie alle könnten aber auch ohne die Annahme einer Metall-Metall-Bindung interpretiert werden.^[69–71]

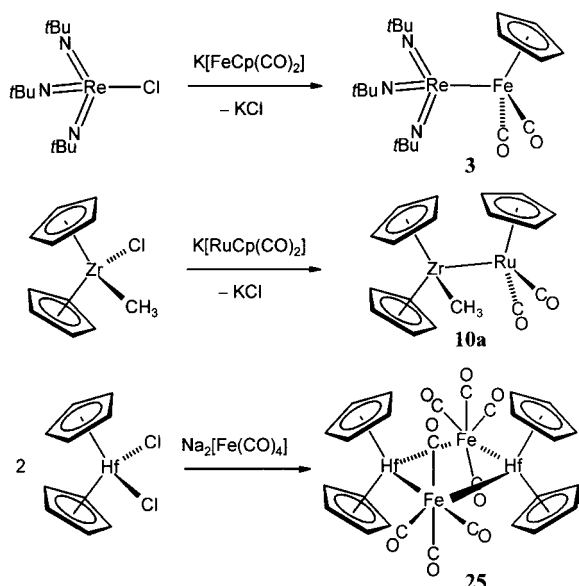
Eine Metall-Metall-Bindung in einem Heterodimetallkomplex kann allerdings auch in Gegenwart von Brückenliganden immer dann angenommen werden, falls die Elektronenzahl der Fragmente, die physikalischen Eigenschaften, der durch Röntgenkristallographie bestimmte Metall-Metall-Abstand und das reaktive Verhalten mit einer solchen Bindung in Einklang sind. Dies ist eindeutig für die Komplexe **21–24** (Schema 7) der Fall, weshalb Systeme dieses Typs auch in die folgende Diskussion der Synthese und Reaktivität der Komplexe mit stark polaren Metall-Metall-Bindungen mit einbezogen werden.^[72, 73]



Schema 7. Ligandenverbrückte Heterodimetallkomplexe des „Early-Late“-Typs in denen eine Metall-Metall-Bindung eine wesentliche Strukturfunktion erfüllt.

4. Synthesestrategien für die Knüpfung stark polarer Metall-Metall-Bindungen

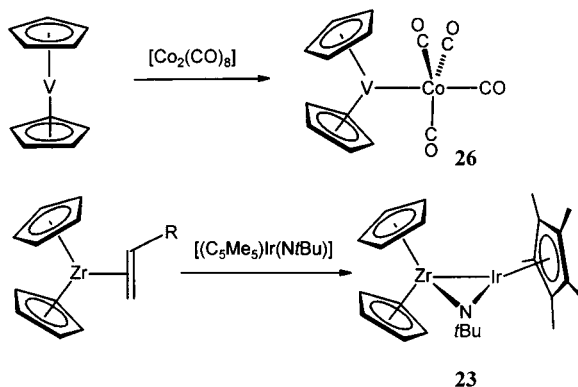
Die Verknüpfung zweier in ihren elektronischen Eigenschaften sich stark unterscheidender Metallkomplexfragmente zu einem Zweikernkomplex mit stark polarer Metall-Metall-Bindung kann mit Hilfe einiger Synthesestrategien erreicht werden. Die am weitesten verbreitete Methode ist die einfache Salzmetathese; Komplexe des „Early-Late“-Typs oder des „High-Valent-Low-Valent“-Typs können so durch Reaktion eines Halogenokomplexes eines frühen (hochvalenten) Übergangsmetalls mit dem Alkalimetallsalz eines Carbonylmetallats erhalten werden. Einige Beispiele für diese Methode sind in Schema 8 wiedergegeben.^[27, 37, 75]



Schema 8. Synthese von Heterodimetallkomplexen durch Salzmetathese mit Alkalimetallsalzen der Carbonylmetallate.

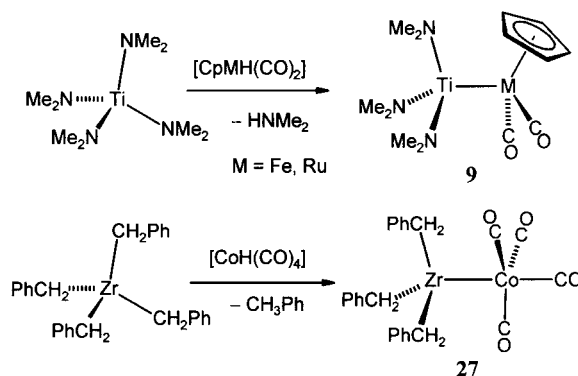
Eine gravierende Einschränkung für diesen Syntheseweg ist die mögliche Konkurrenz der Salzeliminierung und damit die Metall-Metall-Bindungsknüpfung mit Einelektronentransferprozessen. Die Komplexfragmente früher Übergangs-

metalle sind fast immer potentielle Oxidationsmittel, während die Carbonylmetallate als Reduktionsmittel reagieren können. Eine alternative Möglichkeit der M-M'-Kupplung bietet die Reaktion neutraler Komplexe und die Eliminierung eines weniger polaren Moleküls bei der Bildung des Zweikernkomplexes. Beispiele für die erstgenannte Strategie sind der instabile und daher nur unvollständig charakterisierte Komplex **26**^[74] sowie der Imidoligand-verbrückte Zr-Ir-Komplex **23** (Schema 9).^[73]



Schema 9. Synthese von Heterodimetallkomplexen durch Verknüpfung neutraler Komplexfragmente.

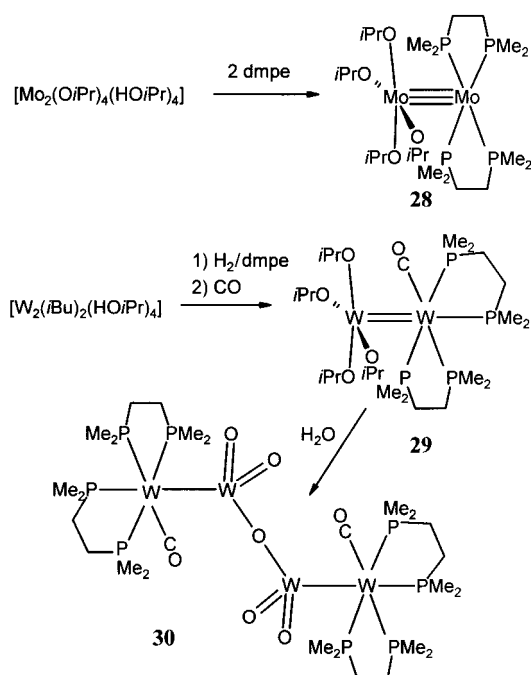
Eliminierungsreaktionen an zwei Metallzentren unter Bildung einer Metall-Metall-Bindung sind die Amin- oder Alkan-Eliminierungen bei der „Kondensation“ eines Hydridkomplexes eines späten Übergangsmetalls mit einem Amido- bzw. Alkylkomplex eines frühen Übergangsmetalls. Beispiele hierfür sind Selegues Synthese der ersten Ti-Fe- und Ti-Ru-Komplexe **9** (M = Fe, Ru)^[35, 36] und die Reaktion von $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ mit $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ (Schema 10).^[76]



Schema 10. Metall-Metall-Bindungsknüpfung unter bimolekularer Amin- oder Alkan-Eliminierung.

Eine häufig eingesetzte Methode zur Synthese homodinuclearer Komplexe ist die Halogenid-Eliminierung durch Reduktion, was sich auch auf die Synthese von Heterometall-Zweikernkomplexen übertragen lässt, wenn Brückenliganden beide Metallzentren schon vorher in geeigneter Weise zueinander anordnen. Dies wird sehr schön durch die Herstellung des bereits in Abschnitt 2.2. erwähnten Ti-Rh-Komplexes **13** durch Reduktion der Halogeno-Vorstufe **12** mit Na/Hg verdeutlicht.^[55]

Eine bemerkenswerte Synthesestrategie für Homometall-Zweikernkomplexe mit einem hoch- und einem niedrigvalenten Metallzentrum der 6. Gruppe besteht in der Reaktion eines symmetrischen Vorstufenkomplexes, der Metallzentren mittlerer Oxidationsstufe enthält, mit einem weichen Liganden, wie z.B. einem Phosphan. Chisholm und Mitarbeiter berichteten über einige Beispiele dieses Reaktionstyps. Dazu zählen die Reaktion des Dimolybdänkomplexes $[\text{Mo}_2(\text{OiPr})_4(\text{HOiPr})_4]$ mit dmpe ($\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$), die den unsymmetrischen $\text{Mo}^0\text{-Mo}^{\text{IV}}$ -Komplex $[\text{Mo}_2(\text{OiPr})_4(\text{dmpe})_2]$ **28** liefert, sowie die Hydrierung von $[\text{W}_2(\text{iBu})_2(\text{OiPr})_4]$ in Gegenwart von dmpe und die anschließende Carbonylierung zu $[\text{W}_2(\text{OiPr})_4(\text{CO})(\text{dmpe})_2]$ **29** (Schema 11).^[77] Aus letzterem erstand durch Hydrolyse der spektakuläre Vierkernkomplex $[\text{W}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})\{\text{W}(\text{CO})(\text{dmpe})_2\}_2]$ **30** mit einer formalen $\text{W}^0\text{-W}^{\text{V}}$ -Einheit.



Schema 11. Umlagerung der Liganden und Redoxdisproportionierung der Metallzentren bei der Reaktion symmetrischer Vorstufenkomplexe aus Metallzentren in mittlerem Oxidationszustand und einem weichen Liganden.

Dieses Reaktionsverhalten kann man als Folge des ambivalenten Charakters der Metalle der 6. Gruppe in Bezug auf ihre chemische Härte verstehen. Je nach Oxidationszustand wirken sie entweder als harte oder weiche Lewis-Säuren, die im Extremfall nur durch harte oder weiche Liganden koordiniert sind.

4.1. Faktoren, die die Stabilität von unverbrückten Metall-Metall-Bindungen in Komplexen des „Early-Late“-Typs beeinflussen

Die Stabilisierung der Metall-Metall-Bindungen in Komplexen des „Early-Late“-Typs hängt – wie in der Koordinationschemie nicht anders zu erwarten – von der geeigneten Wahl der Ligandensphären der Komplexfragmente ab. Das gilt vor allem für das Fragment des frühen Übergangsmetalls,

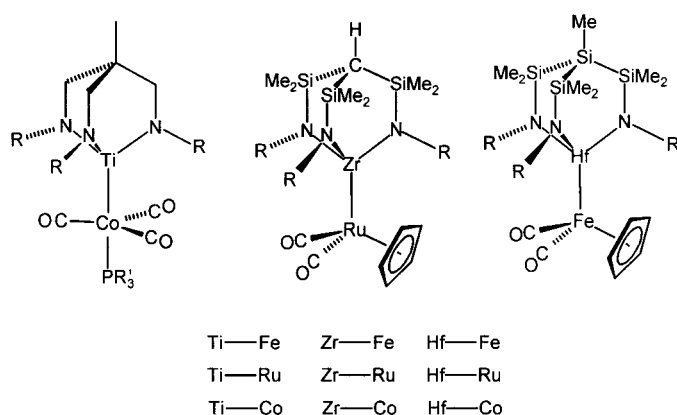
das eine hohe Lewis-Acidität und chemische Härte aufweist und daher am besten durch einen Satz harter σ - und π -Donorliganden stabilisiert wird. Es ist also nicht verwunderlich, dass die Ligandensphäre des frühen Übergangsmetalls in den Heterodimetallkomplexen in der Regel Alkoxy-, Amido-, Imido- oder Oxofunktionen enthält.^[78] Diese beseitigen nicht nur das Elektronendefizit am Lewis-aciden Metallzentrum, sondern stabilisieren zudem die hohe Oxidationsstufe und unterdrücken Eielektronentransferprozesse. Dies erklärt auch die relative Stabilität der von Selegue erstmals publizierten Ti-Fe- und Ti-Ru-Komplexe im Vergleich zu den offenbar nicht zugänglichen analogen Ti-M-Komplexen, die das $\{\text{Cp}_2\text{Ti}\}$ -Fragment enthalten. Titanocenderivate können im Allgemeinen leichter reduziert werden als die Amido- und Alkoxykomplexe desselben Elements.

Während sich unsere Diskussion bisher auf die geeignete Wahl der Donorfunktionen konzentrierte, so ist ihre Erfassung in ein mehrzähniges Ligandensystem und damit die Wahl der chemischen Umgebung der Donoratome von ebenso großer Bedeutung für die Stabilisierung der Zweikernkomplexe. Amidofunktionen lassen sich mit ihren beiden Substituenten am Donoratom leicht in mehrzählige Liganden einbauen, die nicht nur einen Großteil der Koordinationsphäre des Metallzentrums abschirmen, sondern zugleich eine bestimmte Anordnung der Donorfunktionen – und damit eine klar bestimmte Struktur des Metall-Ligand-Fragments – vorgeben.^[79, 80] Beide Effekte führen zur kinetischen sowie zu einer zusätzlichen thermodynamischen Stabilisierung der stark polaren Metall-Metall-Bindung. Ein Beispiel hierfür wird im folgenden Abschnitt besprochen.

4.2. Die Stabilisierung von „Early-Late“-Komplexen durch Koordination des frühen Übergangsmetalls durch tripodale Amidoliganden

Die Fortschritte in der Chemie der frühen Übergangsmetalle im vergangenen Jahrzehnt sind zu einem erheblichen Teil auf die Entwicklung neuartiger mehrzähliger Amidoliganden zurückzuführen, die auch bei der Synthese neuer Heterodimetallkomplexe Anwendung gefunden haben. Die in Schema 12 wiedergegebenen tripodalen Amidoliganden^[81] erwiesen sich als Schlüssel zur systematischen Entwicklung einer neuen Verbindungsklasse dieses Typs.^[41–44, 53, 82] Während das Gerüst der Liganden einen Teil der Koordinationsphäre der Komplexe auf der zur Metall-Metall-Bindung gegenüberliegenden Seite abschirmt, wird diese zusätzlich durch die peripheren N-Substituenten geschützt.

Ebenso wichtig wie die kinetische Stabilisierung der Zweikernkomplexe ist deren thermodynamische Stabilisierung durch Erfassung des frühen Übergangsmetalls in die starre Bicyclo[2.2.2]octan-artige Käfigstruktur der Tripodamideinheit.^[81, 82] Diese geometrische Fixierung destabilisiert das mögliche Fragmentierungsprodukt, das Tripodamidometallfragment. In den analogen Systemen mit einzähligen Liganden, relaxiert das $\{\text{ML}_3\}$ -Fragment nach dem Bruch der Metall-Metall-Bindung in eine planare Struktur und wird dadurch stabilisiert, ein Prozess, der in den Tripod-Käfigen unterdrückt wird (Schema 13).



Schema 12. Durch tripodale Amidoliganden stabilisierte Heterodimetallkomplexe des „Early-Late“-Typs. Die unten wiedergegebenen Metall-Metall-Bindungen konnten auf diese Weise stabilisiert werden. R = Aryl, Silyl; R' = Alkyl, Aryl.

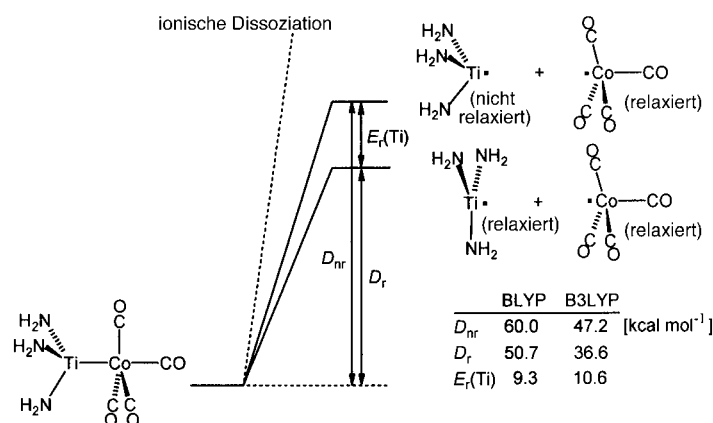
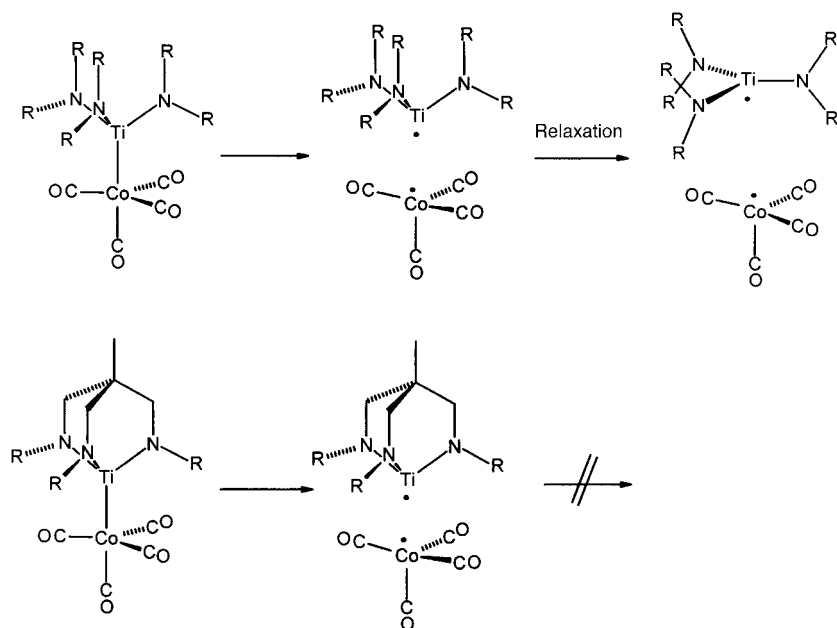


Abbildung 7. Energiediagramm zur homolytischen Spaltung der Metall-Metall-Bindung in $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{Ti-Co}(\text{CO})_4]$.



Schema 13. Zur thermodynamischen Stabilisierung von Zweikernkomplexen mit Tripodamidliganden durch Unterdrückung der bei Systemen mit einzähnigen Liganden möglichen Relaxation in eine planare Struktur.

Zur Abschätzung des Energiebeitrags dieser strukturellen Relaxation wurde eine theoretische Untersuchung anhand des bereits in Abschnitt 2.3 diskutierten Modellkomplexes $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{Ti-Co}(\text{CO})_4]$ durchgeführt.^[53] Das Ergebnis dieser Studie zur Dissoziation der Modellverbindung in zwei neutrale Fragmente ist in Abbildung 7 wiedergegeben. Dabei stehen D_r und D_{nr} für die Dissoziationsenergien des Zerfalls in vollständig relaxierte bzw. nicht relaxierte Komplexfragmente. Für den zweiten Fall blieb die Struktur des Titanfragments in der für $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{Ti-Co}(\text{CO})_4]$ bestimmten Form fixiert.^[53]

Wie man aus Abbildung 7 entnehmen kann, beträgt die Energie für die Planarisierung des Titanfragments $E_r(\text{Ti})$ ca. 10 kcal mol⁻¹. Dies ist eine Obergrenze für die hypothetische Relaxationsenergie des Tripodtitanfragments, das die planare Anordnung des freien $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_3]$ -Komplexes nicht einnehmen kann. Man kann daher abschätzen, dass der Tripodligand den Ti-Co-Komplex um ca. 10 kcal mol⁻¹ bezüglich der

Bruchstücke einer Metall-Metall-Bindungs-spaltung stabilisiert. Da das Fragment des frühen Übergangsmetalls für die gesamte Serie von Heterodimetallkomplexen identisch ist, kann man diesen Betrag als allgemeine Abschätzung der Stabilisierung dieser Komplexe bezüglich ihrer einkernigen Fragmente ansehen.

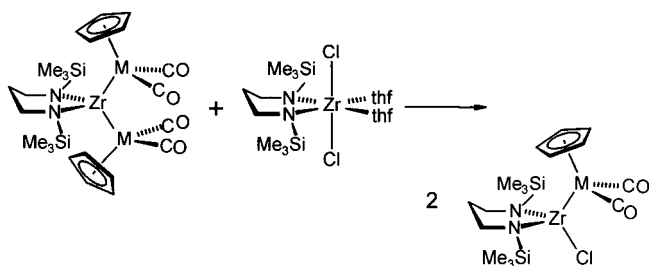
5. Die grundlegenden Reaktionstypen der Heterodimetallkomplexe des „Early-Late“-Typs

Eine Diskussion der Reaktivität von Mehrkernkomplexen mit Metall-Metall-Bindungen hat in der Regel entweder die Metall-Ligand-Wechselwirkungen (d.h. Metall-Substrat-Wechselwirkungen) im Blickfeld oder die Umverteilung von Metallkomplexfragmenten, d.h. die Spaltung und Neubildung von Metall-Metall-Bindungen. Die überwiegende Mehrheit der Reaktionen von Clusterkomplexen kann im Rahmen dieser

Unterteilung der Reaktionmuster verstanden werden, mitunter auch durch die Kombination beider. Für Heterodimetallkomplexe des „Early-Late“-Typs wurden in der Tat Umverteilungen gefunden, wie beispielsweise die Komproportionierung von $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{RuCp}(\text{CO})_2\}_2]$ mit $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ unter Bildung des Zweikernkomplexes $[\text{Cp}_2(\text{Cl})\text{Zr-RuCp}(\text{CO})_2]$ oder auch ähnliche Reaktionen an Amidoligand-stabilisierten Mehrkernkomplexen (Schema 14).^[37, 38, 83]

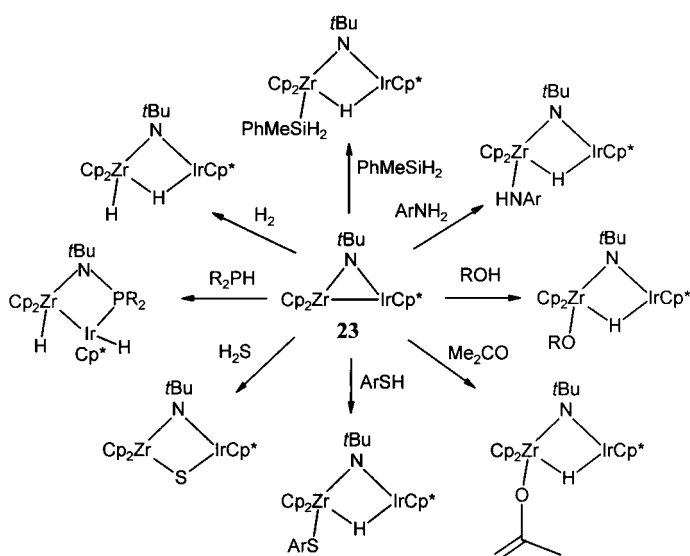
Die Variationsbreite dieser Komplexfragment-Umverteilungen ist allerdings gering. So war es nicht möglich, den Heterotrimetallkomplex $[\{\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{Zr}\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}\{\text{RuCp}(\text{CO})_2\}]$ durch Kombination der symmetrischen der ZrFe_2 - und ZrRu_2 -Verbindungen zu erhalten.

Prinzipiell ist die Reaktivität gegenüber organischen Substraten von größerem Interesse. Wie bereits für zahlreiche andere Klassen von Heterodimetallkomplexen so war auch für die Systeme des „Early-Late“-Typs der Nachweis koope-



Schema 14. Komplexfragment-Umverteilung bei der Reaktion von $[(CH_2(CH_2NSiMe_3)_2)Zr-MCp(CO)_2]$ mit dem Dichlorokomplex $[(CH_2(CH_2NSiMe_3)_2)ZrCl_2(thf)_2]$ unter Bildung der entsprechenden Zweikernverbindungen. $M = Fe, Ru$.

rativer Reaktivität der elektronisch deutlich verschiedenen Metallzentren ein wichtiges Ziel der Untersuchungen. Im Prinzip sind zwei Reaktionswege möglich, die beide auch gefunden wurden. Der erstere beinhaltet die Wechselwirkung der Metall-Metall-Bindung mit Substraten geringer Polarität, die unter Fragmentierung an beiden Metallzentren in eine „polarisierte“ Form überführt werden. Ein Beispiel für dieses allgemeine Schema ist die Addition von H_2 oder einem Silan an die Zr-Ir-Bindung in dem von Bergman und Mitarbeiter synthetisierten Heterodimetallkomplex **23** (Schema 15).^[84]



Schema 15. Kooperative Reaktivität des Heterodimetallkomplex **23** bei der Umsetzung mit unpolaren und polaren Substraten. $Cp^* = C_5Me_5$.

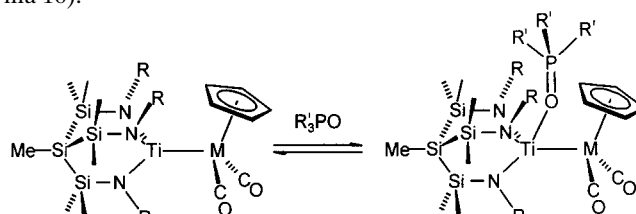
Eine Reaktivität gegenüber Substraten mit ähnlicher Polarität wie die der Metall-Metall-Bindung wird wesentlich häufiger beobachtet. Beispiele hierfür sind die in Schema 15 dargestellten Reaktionen von Alkoholen, Aminen, Thiolen, Ketonen und H_2S mit dem Zr-Ir-Komplex **23**.

Im einfachsten Fall ähnelt diese Reaktivität der eines Paares von Metall-Nucleophilen und -Elektrophilen wobei eine Kooperativität vor allem in den Reaktionen mit polaren Substraten zu erwarten ist. In diesem Fall reagiert das elektropositive Komplexfragment des frühen Übergangsmetalls mit einem Lewis-basischen Zentrum des Substrates, während der nucleophile Komplex des späten Übergangsmetalls an einem Lewis-aciden Zentrum des Substratmoleküls angreifen wird.

Für Komplexe mit Metall-Metall-Einfachbindungen wird diese Umsetzung mit der Spaltung der Metall-Metall-Bindung einhergehen. In den meisten Fällen wird es dabei schwierig sein, eindeutig festzustellen, ob der Bindungsbruch vor oder nach dem Angriff des Substrats erfolgt.

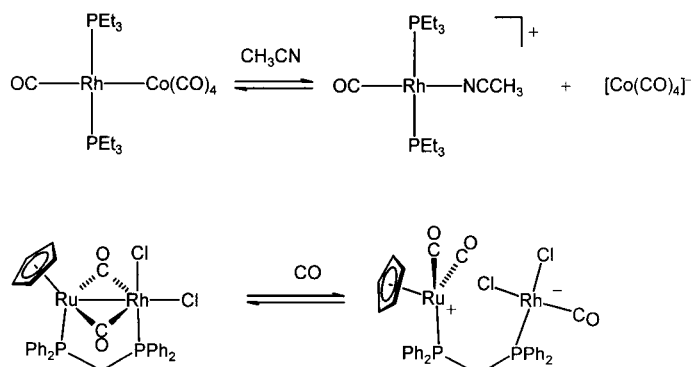
5.1. Das Prinzip der „maskierten“ Paare aus Metall-Nucleophilen und -Elektrophilen

Eine systematische Untersuchung der Reaktivität von Ti-M- und Zr-M-Heterodimetallkomplexen ($M = Fe, Ru, Co$) lieferte Einblicke in das frühe Stadium der Wechselwirkung polarer Substrate mit den beiden Metallzentren und erlaubte eine Überprüfung des Konzeptes der Elektrophil-Nucleophil-Paare. Zu Beginn findet offenbar jeweils die Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts am frühen Übergangsmetall statt. Dieser Schritt ist vermutlich in den meisten Fällen reversibel; dennoch konnten solche Addukte von Ti-M-Komplexen mit Phosphanoxiden spektroskopisch nachgewiesen werden (Schema 16).^[85]



Schema 16. Reversible Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts am frühen Übergangsmetall am Beispiel der Reaktion von Ti-M-Komplexen mit Phosphanoxiden. $R = Aryl$; $R' = Alkyl, Aryl$.

Diese Adduktbildung kann auch als erster Schritt der Solvatisierung des Fragments des frühen Übergangsmetalls aufgefasst werden, der schließlich zur ionischen Dissoziation der Metall-Metall-Bindung unter Bildung eines solvensstabilisierten Metallkations und des späten Übergangsmetall-Komplexanions führt.^[86] Die ionische Spaltung von Metall-Metall-Bindungen war bereits in Abschnitt 2.2. in Zusammenhang mit den Lösungseigenschaften der „xenophilen“ Clusterkomplexe diskutiert worden. Obwohl solche ionischen Metall-Metall-Bindungsspaltungen bereits seit langem bekannt sind, gibt es nur wenige gut charakterisierte Beispiele, in denen der Bindungsbruch nicht mit einem Redoxprozess einhergeht (Schema 17).^[87, 88]

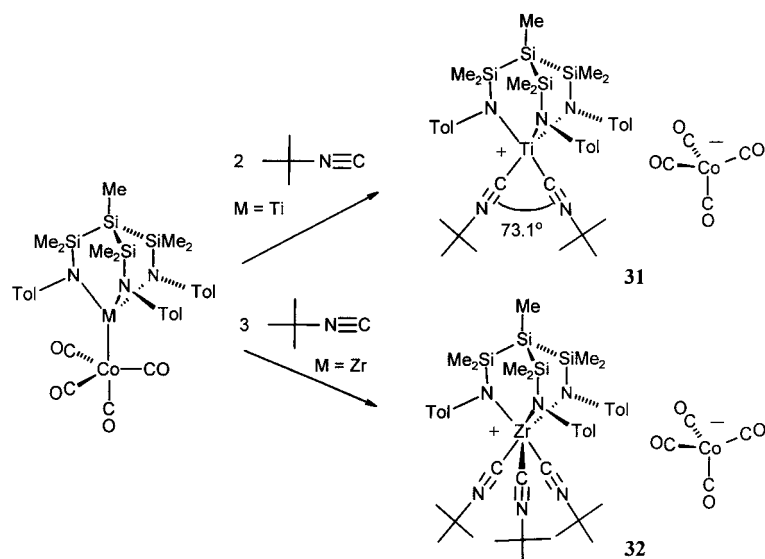


Schema 17. Heterolytische Spaltung heterodinuclearer Komplexe.

Dieses Reaktionsverhalten beobachtet man auch für Heterodimetallkomplexe des „Early-Late“-Typs, vorausgesetzt, dass das Fragment des späten Übergangsmetalls nur schwach nucleophil ist, wie dies beispielsweise für $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ der Fall ist.^[89] Die Reaktion von $[\{\text{MeSi}[\text{SiMe}_2\text{N}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3]\text{M-Co}(\text{CO})_4\}]$ (M = Ti, Zr) mit *t*BuNC führt zur sofortigen Spaltung der Metall-Metall-Bindungen und zur Bildung der Salze **31** und **32** (Schema 18), die beide isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden (Abbildung 8).

Metall-Metall-Bindung überführt. Dieser Prozess ist reversibel und durch eine Gleichgewichtskonstante von 0.91 L mol^{-1} bei 298 K in Benzol gekennzeichnet.^[89]

Die Insertion eines Isonitrils in die polare Metall-Metall-Bindung ist der polaren α -Addition an Isonitrile analog, wobei Nucleophil und Elektrophil jeweils Metallkomplexe sind. Solche Insertionsreaktionen sind der erste Schritt der meisten Reaktionen polarer organischer Moleküle mit den Heterodimetallkomplexen und verdienen daher genauere Beachtung.



Schema 18. Ionische Dissoziation der Ti-Co- und der Zr-Co-Bindung in $[(\text{MeSi}[\text{SiMe}_2\text{N}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)]_3)\text{M-Co}(\text{CO})_4]$ (M = Ti, Zr).

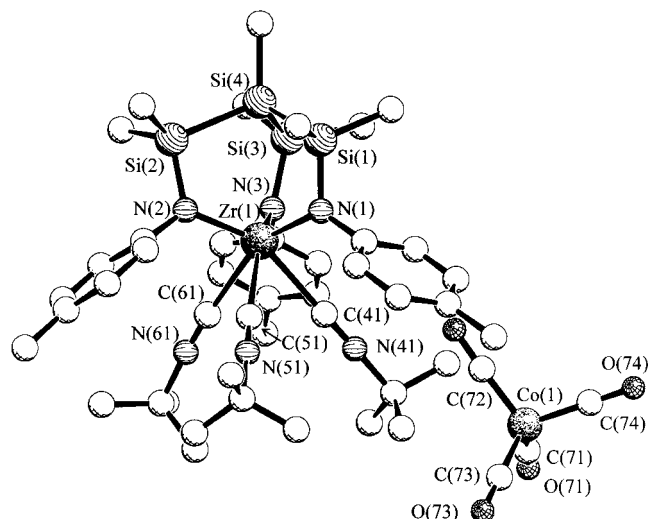


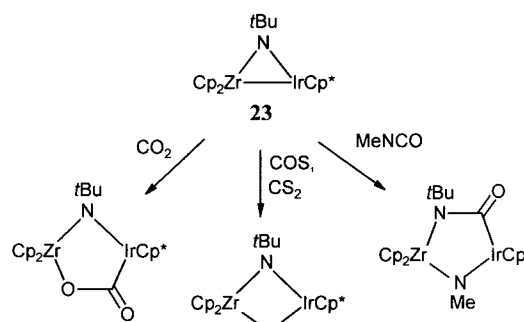
Abbildung 8. Die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur von **32**.

Die Bedeutung der Nucleophilie des Komplexanions konnte durch Reaktion von **31** mit $\text{K}[\text{RuCp}(\text{CO})_2]$, dem Alkalimetallsalz eines stark nucleophilen Carbonylmetallats, gezeigt werden. Es findet zunächst die sofortige Substitution der an das Ti-Zentrum koordinierten Isonitrilliganden statt. Der auf diese Weise gebildete Ti-Ru-Komplex wird dann langsam in das Produkt der Insertion des Isonitrils in die

5.2. Insertionen in polare Metall-Metall-Bindungen

Der einfachste Reaktionstyp von Heterodimetallkomplexen des „Early-Late“-Typs ist die Insertion eines polaren ungesättigten Substrates in die Metall-Metall-Bindung. Als erste berichteten Cutler und Mitarbeiter über die CO₂-Insertion in Caseys Zr-Ru-Komplex,^[90] während Bergman die Reaktionen des imidoverbrückten Zr-Ir-Komplexes **23** mit CO₂, COS, CS₂ und MeNCS untersuchte (Schema 19).^[91] Während sich CO₂ wie erwartet verhält und eine verbrückende CO₂-Einheit zwischen den immer noch durch den Imidoliganden verklammerten Metallzentren bildet, unterliegen die anderen Heteroallene Fragmentierungen.

Die im vorigen Abschnitt diskutierten Isonitrilinsertionen gehören zum selben Reaktionstyp, und auch die Reaktionen von Heteroallen mit den

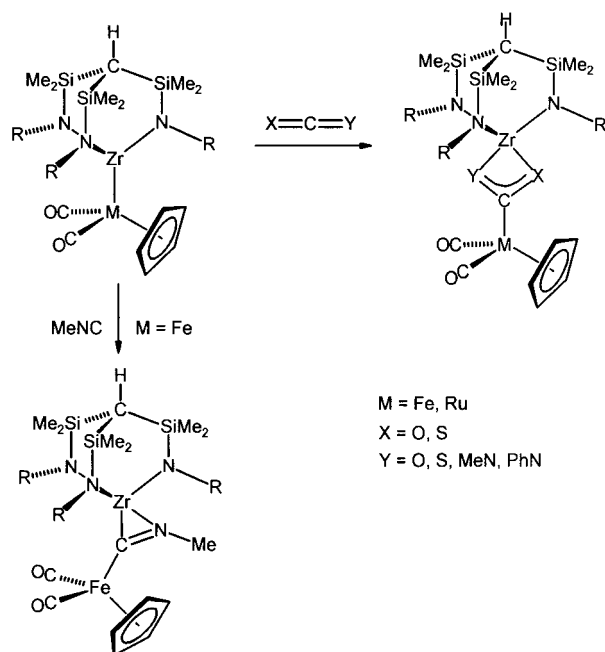


Schema 19. Insertion und Fragmentierung von Heteroallenen bei Reaktion mit dem Zr-Ir-Komplex **23**.

Tripod-stabilisierten heteronuclearen Komplexen führten zu stabilen Insertionsprodukten (Schema 20). Die röntgenkristallographisch bestimmte Molekülstruktur von $[[\text{HC}[\text{Si-Me}_2\text{N}(2\text{-FC}_6\text{H}_4)]_3]\text{Zr}(\mu\text{-CS}_2)\text{FeCp}(\text{CO})_2]$, dem Produkt der Insertion von CS_2 in eine Zr-Fe-Bindung, ist in Abbildung 9 wiedergegeben.^[92]

5.3. Umsetzungen von Carbonylverbindungen in der Koordinationssphäre von Zr-M-Komplexen

Die Produkte der bisher besprochenen einfachen Insertion organischer Moleküle (oder funktioneller Gruppen dieser



Schema 20. Insertion von Isonitrilen und Heteroallen in die unverbrückte Metall-Metall-Bindung von Heterodimetallkomplexen. $R = 2\text{-FC}_6\text{H}_4$.

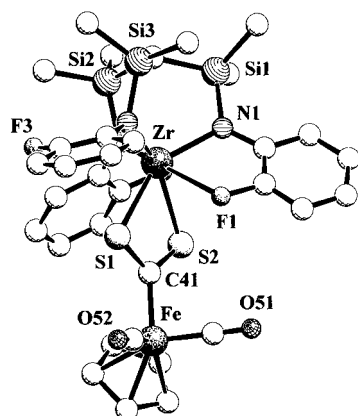
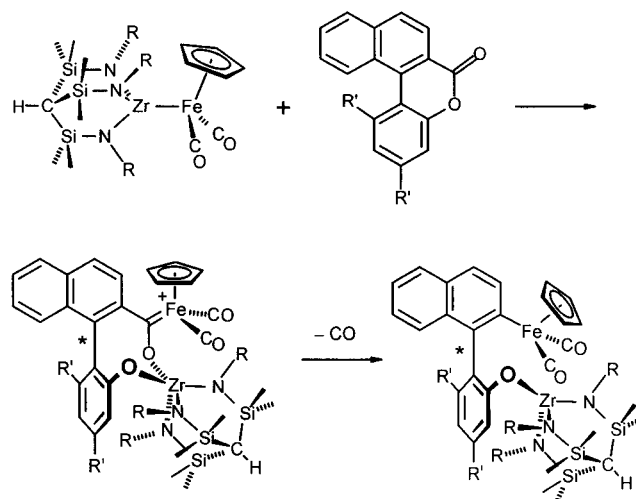


Abbildung 9. Die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur des Insertionsprodukts $[[\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{N}(2\text{-FC}_6\text{H}_4))_3]\text{Zr}(\mu\text{-CS}_2)\text{FeCp}(\text{CO})_2]$.

Verbindungen) in die polare Metall-Metall-Bindung konnten nur in seltenen Fällen isoliert werden. Meist folgen dem ersten Insertionsschritt weitere Umsetzungen. Im einfachsten Fall ähneln diese denjenigen Reaktionen, denen die Substratmoleküle mit „klassischen“ Nucleophilen und Elektrophilen unterworfen sind. Ein Beispiel hierfür ist die Spaltung von Estern $\text{RC}(\text{O})\text{OR}'$ unter Bildung des Alkoxids des frühen Übergangsmetalls und des Acylkomplexes des späten Übergangsmetalls. Auf diese Weise ließen sich auch Lactone spalten, vor allem konfigurationslabile, prochirale Biaryllactone, die unter sehr milden Bedingungen gespalten und anschließend decarbonyliert wurden. Dabei entstanden die ringgeöffneten Derivate (Schema 21), deren chirale Biarylachse in der in Abbildung 10 gezeigten Molekülstruktur eines solchen Komplexes gut zu erkennen ist.^[93]



Schema 21. Ringöffnung und Decarbonylierung von Biaryllactonen. $R = 2\text{-FC}_6\text{H}_4$; $R' = \text{Me, OMe}$.

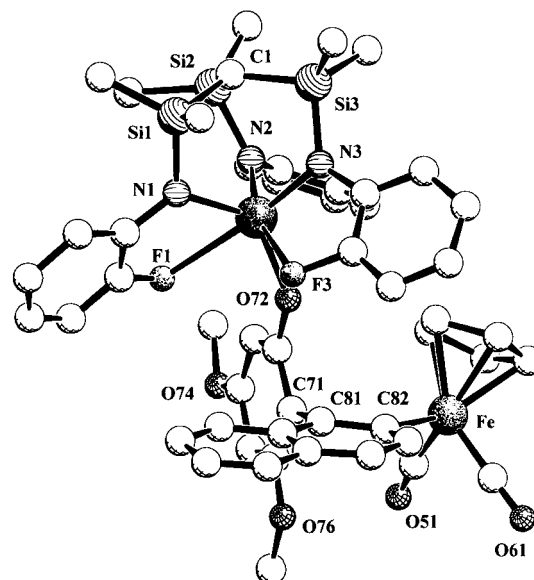
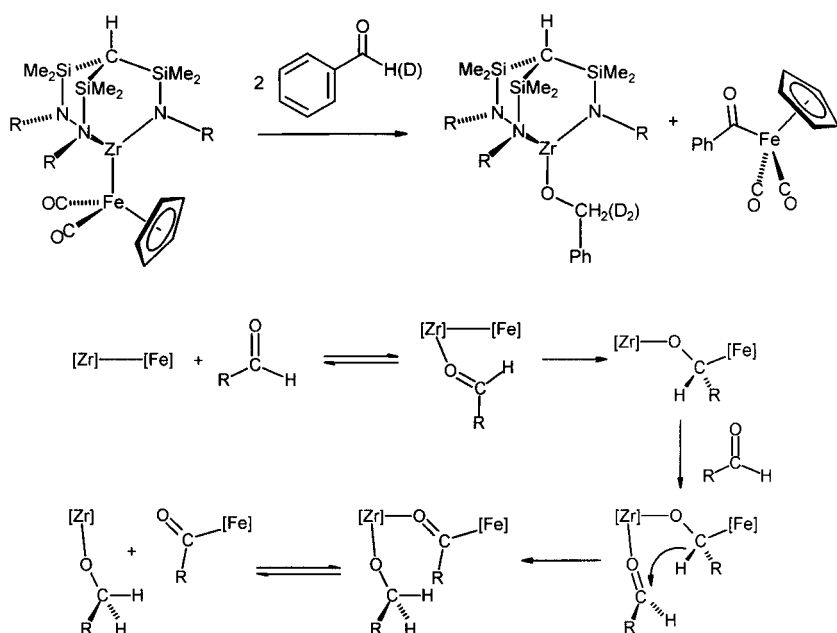


Abbildung 10. Molekülstruktur des Produkts der Ringöffnung von $[[\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{N}(2\text{-FC}_6\text{H}_4))_3]\text{Zr-FeCp}(\text{CO})_2]$ mit einem Biaryllacton. Gut erkennbar ist die chirale Biarylachse.

Arylaldehyde reagieren mit Zr-M -Komplexen nach dem Muster einer Cannizzaro- oder Tischenkow-Reaktion, wobei jeweils der Aroyl-M-Komplex und das Benzoxizirconiumderivat entstehen (Schema 22).^[94] Erster Schritt in dieser Reaktionssequenz ist vermutlich die Anlagerung eines Aldehydmoleküls an das Lewis-acide frühe Übergangsmetall, gefolgt von der Insertion in die Metall-Metall-Bindung. Durch die Spaltung der Zr-Fe -Bindung erniedrigt sich wiederum die Koordinationszahl am Zirconiumzentrum, was die Addition eines zweiten Aldehydmoleküls erleichtert. Der entscheidende Schritt ist dann die anschließende Hydridübertragung über ein Intermediat, das dem für die Cannizzaro-Reaktion postulierten entspricht. Gestützt wird der hier angenommene intramolekulare Mechanismus durch das Ergebnis eines Markierungsexperiments mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDO}$.



Schema 22. Oben: Cannizzaro-Disproportionierung von Arylaldehyden bei Reaktion mit einem Zr-Fe-Heterodimetallkomplex. Unten: Vorgeschlagerener Reaktionsmechanismus für diese „Hydridübertragung“.

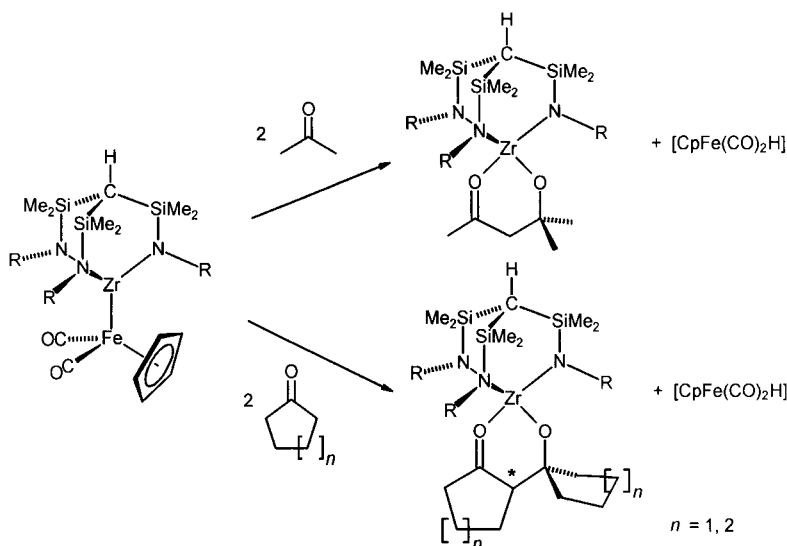
Die Reaktion von $[\{HC[SiMe_2N(2,3,4-F_3C_6H_2)_3]Zr-FeCp(CO)_2\}]$ mit Ketonen lieferte schließlich am Zirconiumatom koordinierte Aldol-Kupplungsprodukte, bei gleichzeitiger Bildung einer äquivalenten Menge des Hydrido-eisenkomplexes $[CpFeH(CO)_2]$ (Schema 23). Dieser wird vermutlich in einem ersten Reaktionsschritt nach der Insertion der Carbonylfunktion in die Metall-Metall-Bindung gebildet, wobei ein hochreaktiver Enolatkomplex entsteht, der mit einem zweiten Molekül des Ketons zum metallgebundenen Aldolprodukt weiterreagiert.^[94]

5.4. Sauerstoffatomübertragungen innerhalb der Koordinationssphäre von Zr-M-Komplexen

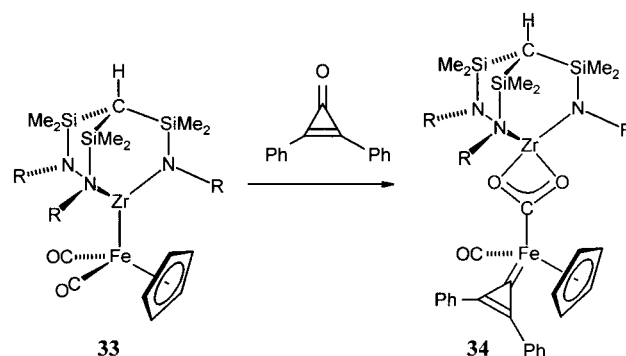
Die bislang erörterten Substratumwandlungen ließen die in den Ausgangskomplexen vorhandenen Liganden unverändert. Die am späten Übergangsmetall koordinierten Carbonylliganden können jedoch direkt an Zirconiumatom beteiligt sein. Damit ist das späte Übergangsmetall nicht nur Nucleophil im ersten Reaktionsschritt, sondern gleichzeitig Bindungsstelle für den zweiten Reaktanten. Diese Form der Kooperativität in den Reaktionen derartiger Komplexe wurde für eine Reihe von Sauerstoffatomübertragungen gefunden. Die interessanteste dieser Umwandlungen ist die Reaktion des Zr-Fe-Komplexes **33** mit 1,2-Diphenylcyclopropanon zum Carbeneisenkomplex **34**, der einen oxidierten Carbonylliganden als CO_2 -Brückenligand zwischen den Metallzentren enthält (Schema 24).^[94] Das Ergebnis ist also formal die Reduktion eines Ketons durch CO unter Bildung eines Carbens und von CO_2 – eine Umsetzung, deren thermodynamische Triebkraft die

Bildung zweier Zr-O-Bindungen und der stabilen CO_2 -Einheit ist.

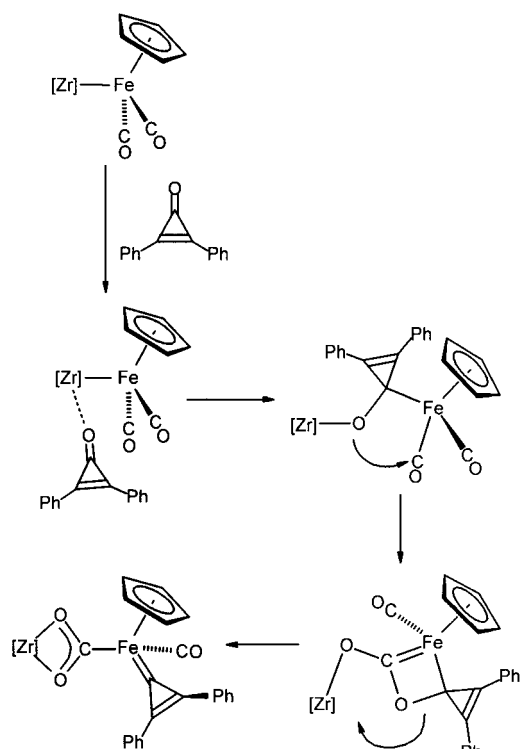
Ähnliche Sauerstoffatomübertragungen wurden mit Sulfoxiden und anderen Elementoxiden beobachtet. In den Reaktionsprodukten finden sich hier die an das späte Übergangsmetallzentrum gebundenen Thioether oder die entsprechenden anderen reduzierten Liganden.^[95] Das Sauerstoffatomübertragungsmuster wurde durch Markierungsstudien mit ^{17}O - und ^{13}C -isotopenmarkierten Substraten aufgeklärt.^[82] Dass beide Metallzentren an den entscheidenden Schritten der Reaktion beteiligt sind, kann man der Tatsache entnehmen, dass keines der durch die Zr-M-Bindung verknüpften Komplexfragmente für sich genommen entsprechende Umwandlungen bewirkt. Aufgrund dieser Überlegungen wurde ein Reaktionsmechanismus für die Desoxygenierung des Cyclopropanons sowie für die analogen Reaktionen der anderen Elementoxide vorgeschlagen (Schema 25).^[94]



Schema 23. Aldolkupplungsprodukte der Reaktion von $[\{HC[SiMe_2N(2,3,4-F_3C_6H_2)_3]Zr-FeCp(CO)_2\}]$ mit Ketonen. R = 2,3,4- $F_3C_6H_2$.



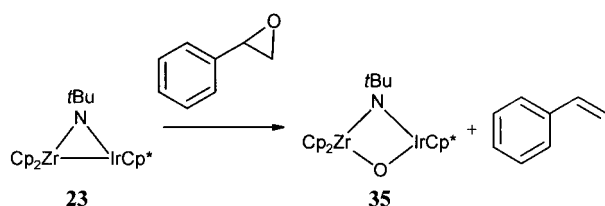
Schema 24. Desoxygenierung von 1,2-Diphenylcyclopropanon unter Bildung des Carbeneisenkomplexes **34**. R = 2,3,4- $F_3C_6H_2$.



Schema 25. Vorschlag eines Reaktionsmechanismus für die Sauerstoffatomübertragung bei der Umsetzung von 1,2-Diphenylcyclopropanon unter Bildung des Carbeneisenkomplexes **34**.

Dass die Wechselwirkung dieser Substrate mit einem der einkernigen Komplexe zu ganz anderen Produkten führen kann, wurde unter anderem durch die Reaktion von 1,2-Diphenylcyclopropanon mit $[\text{CpM}(\text{CO})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) nachgewiesen, die keinen Carbenkomplex lieferte, sondern ein Metallacyclopentendion.

Eine rasche Sauerstoffübertragung findet auch in den Reaktionen von **23** mit Pyridin-*N*-Oxid, Stickstoffmonoxid und Phenyloxiran statt.^[96] Das Ergebnis dieser Reaktionen war jedoch die Bildung oxoverbrückter Heterodimetallkomplexe wie **35**. Analoge Schwefelatomübertragungen wurden ebenfalls beschrieben.



6. Starke Metall-Träger-Wechselwirkung und die Möglichkeit von Metall-Metall-Wechselwirkungen an der Oberfläche trägergebundener Heterogenkatalysatoren

Bisher haben wir uns mit der Metall-Metall-Bindung zwischen frühen und späten Übergangsmetallen in Komplexen beschäftigt und den Folgen, die die Nähe derart unter-

schiedlicher Metallzentren für das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen hat. Dass diese Metall-Metall-Bindungen den Charakter von Schnittstellen haben, scheint für einen Bereich der heterogenen Katalyse von Bedeutung zu sein, der wenig mit dem gemein zu haben scheint, was bisher in diesem Aufsatz besprochen wurde. Während der vergangenen zwei Jahrzehnte hat die Wechselwirkung zwischen Depositen später Übergangsmetalle und oxidischen Trägermaterialien der frühen Übergangsmetalle viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Der Befund, dass die Adsorption von H_2 und CO auf der Oberfläche von Metallen der 8. bis 10. Gruppe, die auf partiell reduzierte Trägermaterialien aufgebracht wurden, teilweise oder gänzlich unterdrückt ist, wurde mit dem Begriff der starken Metall-Träger-Wechselwirkung (strong metal-support interaction, SMSI) belegt.^[97–99] Die unterdrückte Chemisorption und die verminderte katalytische Aktivität solcher Komposite ist die Folge einer bemerkenswerten Umstrukturierung der Katalysatoroberfläche bei der Umsetzung des oxidischen Trägermaterials mit H_2 unter Druck und bei erhöhter Temperatur. Diese führt zur partiellen Reduktion des Oxids des frühen Übergangsmetalls; TiO_2 wurde diesbezüglich am intensivsten untersucht. Als Folge der Reduktion der Trägersubstanz finden zwei Arten von strukturellen Veränderungen des Depositmetalls statt: Einerseits umhüllt das Metalloxid rasch die Metallkristallite mit einer dünnen Oxidschicht, kapselt das Kontaktmaterial gewissermaßen ein und passiviert es so, wie Untersuchungen zur katalytischen Aktivität ergaben. Andererseits verändern auch die Kristallite der späten Übergangsmetalle ihre Form und nehmen flache, blattförmige Strukturen an. Beide Prozesse führen zu einer Maximierung der Kontaktfläche zwischen partiell reduziertem Oxid-Trägermaterial und dem Depositmetall. Als thermodynamische Triebkraft nimmt man starke bindende Wechselwirkungen zwischen den beiden Phasen an.^[97]

Die Frage nach möglichen Metall-Metall-Wechselwirkungen in solchen trägerunterstützten Heterogenkatalysatoren ist lebhaft diskutiert worden. Während heutzutage der Begriff SMSI in der Regel in einem phänomenologischen Sinne gebraucht wird, lediglich mit Bezug auf die auf die Wechselwirkung zwischen Träger- und Kontaktmaterial zurückzuführenden Unterschiede in den Adsorptionseigenschaften und der Katalysatoraktivität, verwenden ihn einige Forscher auf diesem Gebiet unter konkreter Bezugnahme auf die Umstrukturierung des Katalysators als Folge von bindenden Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Phasen.^[97]

Ein besonders gut untersuchtes System ist ein auf TiO_2 aufgebracht Rhodiumkontakt, der die oben diskutierten Eigenschaften aufweist. Vor der Umsetzung des Komposits mit H_2 besteht keine bindende Metall-Metall-Wechselwirkung, wie Röntgen- und UV-photoelektronenspektroskopische Untersuchungen ergaben.^[100] Die Abscheidung von metallischen Rhodium auf eine teilweise reduzierte TiO_2 -Oberfläche, in der man durch Auger-Elektronen-Spektroskopie Ti^{3+} nachgewiesen hatte, führte jedoch zu einem partiellen Elektronenübergang vom dreiwertigen Titan- auf das Rhodiumzentrum, was als Ausdruck einer bindenden Wechselwirkung zwischen beiden Metallen interpretiert werden kann.^[101] Diese Vorstellung wurde zusätzlich durch EXAFS-Studien

(EXAFS = extended X-ray absorption fine structure) von Haller und Mitarbeitern an einem TiO_2/Rh -Katalysator nach der Reduktion mit Wasserstoff bei 500°C gestützt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen deuteten nicht nur wie erwartet auf das Vorhandensein von Rh-Rh-Bindungen (2.69 \AA) innerhalb des Kontaktmaterials hin, sondern mit einem zweiten charakteristischen Metall-Metall-Abstand von $2.53\text{--}2.56 \text{ \AA}$ auf das Vorliegen von Ti-Rh-Bindungen (Abbildung 11).^[102] Interessanterweise ist dieser Rh-Ti-Abstand wesentlich kürzer als der in der monoklinen TiRh-Legierung (2.68 \AA).^[103]

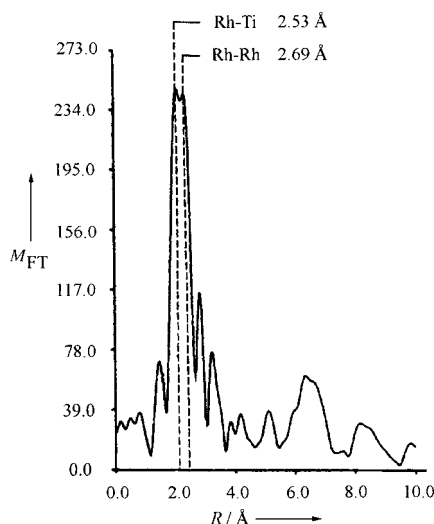


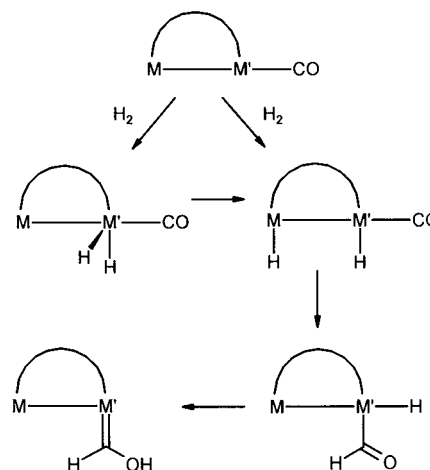
Abbildung 11. Die k^3 -gewichtete Fourier-Transformierte M_{FT} des EXAFS-Spektrums eines Rh/TiO_2 -Katalysator nach In-situ-Reduktion mit H_2 bei 500°C und 90 min Reaktionszeit.

Die starken Metall-Träger-Wechselwirkungen wären weit- aus weniger beachtet worden, hätte man nicht entdeckt, dass die Wechselwirkung von TiO_x oder NbO_x mit abgeschiedenem Ni, Pd oder Pt zu Katalysatoren mit deutlich erhöhter Fischer-Tropsch-Aktivität führen kann.^[104] In diesem wichtigen Industrieprozess wird Synthesegas (CO/H_2 1/3) in ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen überführt. Die Geschwindigkeit der CO-Hydrierung unter Bildung von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen erhöht sich dabei um ein bis zwei Größenordnungen, und auch die Produktverteilung ändert sich. Auch wenn man bisher noch nicht zu einer umfassenden mechanistischen Analyse dieses Effekts gelangt ist, wurde vorgeschlagen, dass die CO-Aktivierung an der Grenzfläche zwischen dem abgeschiedenen späten Übergangsmetall und dem reduzierten Oxid-Trägermaterial stattfindet. Möglicherweise überbrückt das CO-Molekül diese Schnittstelle, wobei das Sauerstoffatom an ein Titanzentrum, das Kohlenstoffatom hingegen an ein spätes Übergangsmetallatom gebunden ist. Einen solchen Bindungsmodus findet man auch in Heterodimetallkomplexen, die eine Isocarbonylbrücke enthalten. Als weiterer wichtiger Effekt, der die Fischer-Tropsch-Aktivität beeinflusst, wird ein Wasserstoff-„Spillover“ angenommen. Darunter versteht man auf dem späten Übergangsmetall dissoziativ chemisorbierte Wasserstoffatome, die auf das partiell reduzierte Oxid-Trägermaterial übergehen und dort hochgradig reduzierende, möglicherweise hydridische Reaktionszentren bilden.

6.1. Zr-M-Heterodimetallkomplexe: die Suche nach einem homogenen Fischer-Tropsch-Katalysator

Wie im vorigen Abschnitt ausgeführt wurde, postuliert man bindende Metall-Metall-Wechselwirkungen vom „Early-Late“-Typ zwischen Kontakt- und Trägermaterial heterogener Katalysatoren, vor allem in der Fischer-Tropsch-Chemie. Diese Vorstellung bildete die Motivation für die erste systematische Reaktivitätsstudie an einer Zweikernkomplexverbindung mit einer Zr-Ru-Bindung. Vor dem Hintergrund der Ölkrise in den 70er Jahren und des dabei wiedererwachten Interesses an synthetischen Kraftstoffen hielt man die Entwicklung eines Homogenkatalysators zur CO-Hydrierung unter mildereren und kontrollierten Bedingungen für ein wichtiges Forschungsziel.^[105] Dabei studierte man anhand von Modellsystemen die schrittweise Reduktion von CO zu einem Kohlenwasserstoff-Fragment. Es wurden hierbei zwar einige Reaktionstypen mit unmittelbarem Bezug zu dieser Reaktion gefunden, doch führte keine zur Entwicklung eines katalytisch aktiven Systems.

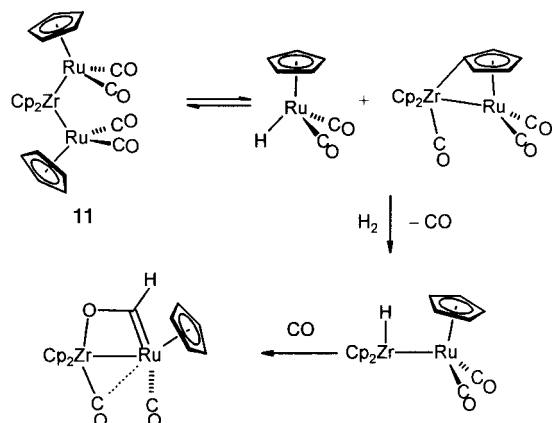
Ein Konzept für einen potentiellen Katalysator wurde von Casey und Mitarbeitern entwickelt. Es basierte auf der Bildung eines Heterometall-Dihydridokomplexes mit einer hydridischen H-Liganden am frühen Übergangsmetall (in hoher Oxidationsstufe) und einem sauren H-Liganden am späten. Die beiden Metallzentren sollten im Idealfall durch einen Brückenliganden verklammert sein, der auf diese Weise ihre räumliche Nähe garantierte. Die durch Aktivierung von H_2 erhaltene Kombination zweier unterschiedlich polarisierter Metallhydridfragmente sollte dann als geeignetes „Reagens“ zur Hydrierung von metallgebundenem CO fungieren. Diese Umwandlung könnte nach der in Schema 26 dargestellten, von Casey postulierten Reaktionssequenz ablaufen.



Schema 26. Mechanismus der unsymmetrischen H_2 -Aktivierung durch eine polare Metall-Metall-Bindung in einem ligandenverbrückten Heterodimetallkomplex und der anschließenden Hydrierung von koordiniertem CO.

Die im Verlauf der 80er Jahre durchgeführten Untersuchungen konzentrierten sich im Wesentlichen auf die Zr-Ru-Komplexe **10** und **11**. Während das ursprüngliche Ziel der H_2 -Spaltung unter Bildung eines Paares aus einem hydridischen und einem aciden Hydridoliganden und die anschlie-

ßende Reduktion von CO nicht mit diesen Komplexen erreicht wurde, so fand die Forschungsgruppe in Madison dennoch einige faszinierende metallorganische Reaktionen, die bereits in einer ausführlichen Übersicht zusammengefasst worden sind.^[105] Ein Beispiel für eine Reaktionsfolge, in der einer der CO-Liganden in Verbindung **11** umgewandelt wird, ist in Schema 27 gezeigt.^[106]



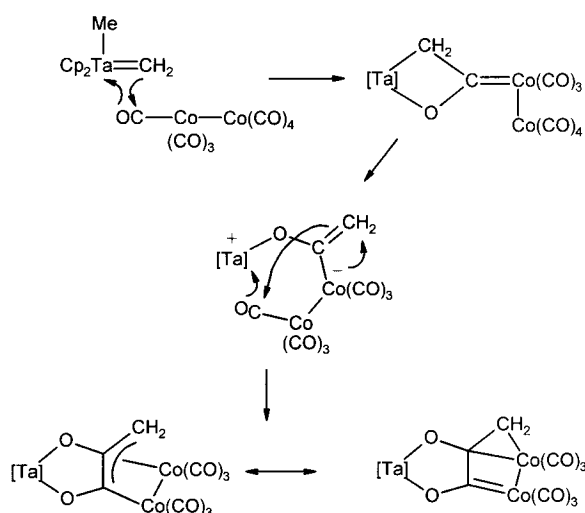
Schema 27. Reaktion des Dreikernkomplexes **11** mit H₂ und CO, die mit der Übertragung eines Hydridoliganden auf einen Carbonylliganden einhergeht.

Fandos und Mitarbeiter berichteten über den Ti-Rh-Heterodimetallkomplex [(C₅Me₅)Ti(μ-O)₃{Rh(cod)}₃] (cod = 1,5-Cyclooctadien) als Modell für das Phänomen der SMSI in den oben erwähnten Fischer-Tropsch-Katalysatoren auf TiO₂-Trägern. In Gegenwart dieses Komplexes wurde CO in der Tat hydriert (20 bar, H₂/CO 3/1), wobei unter anderem Methan und kurzkettige Alkohole gebildet wurden. Jedoch konnte weder die Struktur der katalytisch aktiven Spezies noch die mögliche Bedeutung von bindenden Metall-Metall-Wechselwirkungen geklärt werden.^[107]

Dass man bei der Kombination früher und später Übergangsmetallzentren mit unterschiedlichen Ligandensätzen interessante C-C-Kupplungen erreichen kann, wurde auch von Proulx und Bergman gezeigt, die neutrale Carbonylmetallkomplexe mit Schocks Tantalmethylenkomplex umsetzten (Schema 28). Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass Metall-Metall-Bindungen in einem der untersuchten Fälle eine Rolle spielen.^[108]

7. Zusammenfassung und Ausblick

Als die Chemie der Heterodimetallkomplexe des „Early-Late“-Typs vor einem Jahrzehnt erstmals in einer Übersicht besprochen wurde, gab es nur wenige Beispiele solcher Verbindungen mit eindeutig zu formulierender Metall-Metall-Bindung. Die strukturellen Eigenschaften der polaren Metall-Metall-Bindung und ihre chemische Reaktivität waren zudem kaum näher untersucht worden. Die Erweiterung der Synthesestrategien für Verbindungen mit stark polaren Metall-Metall-Bindungen und vor allem die Entwicklung neuartiger Komplexfragmente, die zu solchen Heterodimetall-



Schema 28. C-C-Kupplung bei der Reaktion von [Cp₂(CH₃)Ta=CH₂] mit [Co₂(CO)₈].

komplexen verknüpft werden können, hat wesentliche Fortschritte auf diesem Gebiet erbracht.

Mittlerweile gibt es auch einen konzeptionellen Rahmen für eine quantitative theoretische Beschreibung der Metall-Metall-Bindungspolarität, die durch umfangreiches Datenmaterial aus systematischen strukturellen Untersuchungen ergänzt wird. Der Weg über ein gezieltes Ligandendesign zur Stabilisierung der mit den Metall-Metall-Bindungen assoziierten Strukturelemente birgt ein Potential, das über die bereits untersuchten Systeme hinausgeht. Die Suche nach stabilen Komplexen bedeutete zudem die chemische „Zähmung“ des frühen Übergangsmetalls und eröffnete auf diese Weise auch andere Anwendungen dieser Verbindungsklassen in der Organometallchemie.

Heterodimetallkomplexe des „Early-Late“-Typs sind als Katalysatoren eingesetzt worden.^[109] Allerdings gibt es bisher kein einziges Beispiel einer katalytischen Reaktion, in der die Anwesenheit und Nähe zweier zueinander komplementärer Metallzentren eine *unbedingte Voraussetzung* für diese Reaktion ist. Der Nachweis der Nützlichkeit der Kombination zweier sehr unterschiedlicher Metallzentren in unmittelbarer Nähe zueinander steht für katalytische Reaktionen noch aus und bildet eine Herausforderung für zukünftige Arbeiten. Ein solches Forschungsprogramm ist dann mit der Frage verbunden, ob man Bindungsbruch und -neubildung zwischen frühen und späten Übergangsmetallzentren auf produktive Weise in einen Katalysezyklus integrieren kann.

Ich danke meinen Mitarbeitern, die auf dem in diesem Aufsatz besprochenen Forschungsgebiet tätig waren. In ungefähre chronologischer Reihenfolge waren dies Stefan Friedrich, Harald Memmler, Martin Schubart, Bernd Findeis, Christina Platzek, Uta Kauper, Andreas Schneider, Dominique Trösch, Santiago Garcia-Yuste, Sylvie Fabre, Izoldi Bezougli und Matthias Lutz. In allen Phasen unserer Arbeit waren wir auf Kristallstrukturanalysen angewiesen und wurden dabei von Mary McPartlin (London) und ihren Mitarbeitern unterstützt, die nicht nur die meisten Röntgenbeugungsuntersuchungen durchführten, sondern auch wesentliche konzeptionelle An-

regungen lieferten. Georg Jansen (Düsseldorf/Nancy), der mir die Grundlagen der modernen DFT-Methoden und der AIM-Theorie Baders nahebrachte, und Catherine Housecroft (Basel) führten theoretische Untersuchungen an den Heterodimetallkomplexen durch und korrigierten dabei manche naive Anschauung meinerseits. Unsere Forschungsarbeiten wurden sehr großzügig von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Europäischen Union (TMR-Programm MECAT-SYN), vom Fonds der Chemischen Industrie, vom British Council und vom DAAD unterstützt. Am wichtigsten für den Verfasser war die uneingeschränkte Unterstützung durch Helmut Werner während der Zeit am Würzburger Institut.

Eingegangen am 10. Januar 2000 [A 385]

- [1] Frühe Übersichten: a) J. Lewis, R. S. Nyholm, *Science Progress* **1964**, 52, 557; b) F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 20, 389; c) P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, 14, 285.
- [2] a) D. M. P. Mingos, D. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice Hall, London, **1990**; b) *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams), VCH, Weinheim, **1990**; c) M. Herberhold, G.-X. Jin, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 964.
- [3] *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [4] a) D. A. Roberts, G. L. Geoffroy in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 763; b) P. Braunstein, J. Rose in *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: I. Bernal) Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 3.
- [5] a) D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 95, 41; b) N. Wheatley, P. Kalk, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3379.
- [6] T. S. Kuhn, *The Structure of Scientific Revolutions*, Chicago, **1962**; T. S. Kuhn, *Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen*, 15. Aufl., Suhrkamp, Frankfurt, **1999**.
- [7] A. Werner, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie*, Braunschweig, **1905**.
- [8] Einen unterhaltsamen Überblick über die konzeptionelle Entwicklung der Chemie der Metall-Metall-Bindungen findet man in: F. A. Cotton, *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 713.
- [9] R. J. Havinghurst, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48, 2113. Die Geschichte der Quecksilber(i)-Verbindungen ist besonders interessant. An dem Disput über ihre korrekte Formulierung beteiligten sich einige der berühmtesten Chemiker des 19. Jahrhunderts: E. Mitscherlich, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1834**, 12, 137 (die das Quecksilber(i)-chlorid betreffenden Messungen sind auf S. 166 beschrieben); H. S. Deville, L. Troost, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 105, 213; R. Rieth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1870**, 3, 666; E. Erlenmeyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1864**, 131, 124; A. W. Williamson, *J. Chem. Soc.* **1864**, 42, 211; W. Harris, V. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 1482. Die Angelegenheit konnte erst nach der Veröffentlichung von Oggs umfangreichen thermodynamischen und elektrochemischen Messungen im Jahre 1898 als erledigt betrachtet werden: A. Ogg, *Z. Phys. Chem. Stöchiom. Verwandtschaftsl.* **1898**, 27, 285; siehe auch: L. H. Gade, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 25; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 24.
- [10] L. A. Woodward, *Philos. Mag.* **1934**, 18, 823.
- [11] H. M. Powell, R. V. G. Ewens, *J. Chem. Soc.* **1939**, 286.
- [12] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 2. Aufl., Oxford University Press, London, **1940**, S. 254.
- [13] Jensen und Asmussen schlugen z.B. eine Struktur ohne Metall-Metall-Bindung vor und repräsentierten sie durch zwei formal zwitterionische Grenzformeln (K. A. Jensen, R. W. Asmussen, *Z. Anorg. Chem.* **1944**, 252, 234). In einer Entgegnung dazu wies Ewens darauf hin, dass dies nichts anderes als die Annahme einer kovalenten Bindung zwischen Metallen sei, ohne dies allerdings explizit zu sagen (R. V. G. Ewens, *Nature* **1948**, 161, 530).
- [14] C. Brosset, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **1935**, 12B(7).
- [15] C. Brosset, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **1945**, 20A(7); C. Brosset, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **1946**, 22A(11).
- [16] L. Pauling, *Chem. Eng. News* **1947**, 25, 2970.
- [17] F. C. Wilson, D. P. Shoemaker, *Naturwissenschaften* **1956**, 43, 57.
- [18] L. F. Dahl, E. Ishishi, R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 1750.
- [19] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [20] J. A. Bertrand, F. A. Cotton, W. A. Dollase, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1349.
- [21] F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood, *Science* **1964**, 145, 1305.
- [22] M. J. Bennett, F. A. Cotton, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3866.
- [23] Siehe z.B.: a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**; b) J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*, 4. Aufl., Harper Collins, New York, **1993**.
- [24] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [25] G. Schmid, B. Stutte, R. Boese, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 1239.
- [26] a) H. G. Alt, H. I. Hayen, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1795; b) H. G. Alt, H. I. Hayen, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 366, 287.
- [27] J. Sundermeyer, D. Runge, J. S. Field, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 678.
- [28] J. Sundermeyer, D. Runge, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1255.
- [29] G. Fachinetti, G. Fochi, T. Funaioli, P. F. Zanazzi, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 680.
- [30] a) G. Fachinetti, G. Fochi, T. Funaioli, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 89; b) C. Mealli, D. M. Proserpio, G. Fachinetti, T. Funaioli, G. Fochi, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1122.
- [31] a) G. N. Harakas, B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3210; b) G. Kong, G. N. Harakas, B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3502.
- [32] L. H. Gade, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2089.
- [33] M. Gerloch, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 99, 199.
- [34] Z. Xu, Z. Lin, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 28.
- [35] a) W. S. Sartain, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5818; b) W. S. Sartain, J. P. Selegue, *Organometallics* **1987**, 6, 1812.
- [36] W. S. Sartain, J. P. Selegue, *Organometallics* **1989**, 8, 2153.
- [37] a) C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 665; b) C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1984**, 3, 504.
- [38] C. P. Casey, R. E. Palermo, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4597.
- [39] D. Selent, R. Beckhaus, J. Pickardt, *Organometallics* **1993**, 12, 2857.
- [40] M. Brookhart, W. B. Studabaker, R. Husk, *Organometallics* **1987**, 6, 1141.
- [41] 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.
- [42] S. Friedrich, H. Memmler, L. H. Gade, W.-S. Li, I. J. Scowen, M. McPartlin, C. E. Housecroft, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2433.
- [43] a) S. Friedrich, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Organometallics* **1995**, 14, 5344; b) M. Galakhov, A. Martin, M. Mena, C. Yelamos, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 496, 217.
- [44] B. Findeis, M. Schubart, C. Platzek, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Commun.* **1996**, 219.
- [45] a) L. Brewer, P. R. Wengert, *Metall. Trans.* **1973**, 4, 83; b) L. Topor, O. Kleppa, *J. Less-Common Met.* **1989**, 155, 61.
- [46] a) A. R. Miedema, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1980**, 14, 136; b) K. A. Gingerich, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1980**, 14, 109; c) A. P. Klyagina, A. A. Levin, *Koord. Khim.* **1984**, 10, 317.
- [47] a) W. Weltner, R. J. Van Zee, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, 35, 291; b) R. L. Hettich, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3537.
- [48] a) T. Hughbanks, G. Rosenthal, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8289; b) T. Hughbanks, G. Rosenthal, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1511; c) T. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2022; d) T. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 631.

- [49] a) W. Tremel, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 217; b) W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1405; c) J. Neuhausen, E. N. Finck, W. Tremel, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 569.
- [50] a) B. Harbrecht, H. F. Franzen, *J. Less-Common Met.* **1985**, 113, 349; b) B. Harbrecht, *J. Less-Common Met.* **1988**, 141, 59.
- [51] a) M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3952; b) J. Li, R. Hoffmann, M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3943.
- [52] R. L. Abdon, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10035.
- [53] G. Jansen, M. Schubart, B. Findeis, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7239.
- [54] B. E. Bursten, R. J. Strittmatter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1069.
- [55] L. M. Slaughter, P. T. Wolczanski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 2109.
- [56] D. Runge, Dissertation, Universität Würzburg, **1997**.
- [57] B. E. Bursten, K. J. Novo-Gradac, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 904.
- [58] G. S. Ferguson, P. T. Wolczanski, L. Parkanyi, M. Zonneville, *Organometallics* **1988**, 7, 1967.
- [59] D. Selent, M. Ramm, C. Janiak, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 235.
- [60] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- [61] K. A. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, 24, 1083.
- [62] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9352.
- [63] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [64] R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 620.
- [65] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 893.
- [66] a) A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397; b) A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1892; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1808.
- [67] Eine Interpretation der polaren Metall-Metall-Bindung als einfache Donor-Acceptor-Bindung, ähnlich derer in den von Fischer et al.^[67a] synthetisierten und von Frenking und Mitarbeitern^[67b] untersuchten Heterodimetallkomplexen mit Bindungen zwischen Cobalt und den Elementen der 13. Gruppe ist nicht angebracht, wie durch „Charge-Decomposition“-Analyse (CDA) nachgewiesen wurde. Mit anderen Worten, die Ti-Co-Bindungen in den hier besprochenen Systemen sind wesentlich kovalenter. a) R. A. Fischer, A. Liehr, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 831; b) R. A. Fischer, M. M. Schmidt, J. Weiß, L. Zsolnai, A. Jacobi, G. Huttner, G. Frenking, C. Boehme, S. F. Vyboishchikov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1237. Übersicht: R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2831.
- [68] M. J. Chetcuti, *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. X* (Hrsg.: G. Wilkinson, E. W. Abel, F. G. A. Stone), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 23.
- [69] a) L. Gelmini, D. W. Stephan, *Organometallics* **1988**, 7, 849; b) G. S. White, D. W. Stephan, *Organometallics* **1988**, 7, 903.
- [70] a) R. T. Baker, W. C. Fultz, T. B. Marder, I. D. Williams, *Organometallics* **1990**, 9, 2357; b) J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6402.
- [71] a) C. P. Casey, F. Nief, *Organometallics* **1985**, 4, 1218; b) C. P. Casey, R. M. Bullock, F. Nief, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7574.
- [72] a) K. S. Wong, R. Scheidt, J. A. Labinger, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1709; b) A. A. Pasynskii, A. S. Antsyshkina, Yu. V. Skripkin, V. T. Kalinnikov, M. A. Porai-Koshits, V. N. Ostrikova, G. G. Sadikov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1981**, 26, 1310; c) A. A. Pasynskii, Yu. V. Skripkin, I. L. Eremenko, V. T. Kalinnikov, G. G. Aleksandrov, V. G. Adrianov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 165, 49.
- [73] A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7890.
- [74] J. Martin, C. Moïse, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, C55. Diese Veröffentlichung ist Teil einer umfangreicheren Studie zur Synthese von Heterodimetallkomplexen des „Early-Late“-Typs, unter anderem von Ti-Mo- und Ti-W-Komplexen: J. Martin, C. Moïse, P. Braunstein, unveröffentlichte Ergebnisse; P. Braunstein, persönliche Mitteilung.
- [75] J. Abys, W. M. Risen, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 204, C5.
- [76] a) T. Bartik, B. Happ, A. Sorkau, K.-H. Thiele, G. Pályi, *Organometallics* **1989**, 8, 558; b) T. Bartik, B. Happ, A. Sieker, S. Stein, A. Sorkau, K.-H. Thiele, C. Kriebel, G. Pályi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 173; c) T. Bartik, H. Windisch, A. Sorkau, K.-H. Thiele, C. Kriebel, A. Herfurth, M. Tschoerner, G. Zucchi, G. Pályi, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 227, 201.
- [77] a) M. H. Chisholm, J. C. Huffman, W. G. Van Der Sluys, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2514; b) M. H. Chisholm, K. S. Kramer, W. E. Streib, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 891.
- [78] a) M. H. Chisholm, I. P. Rothwell in *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 2* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 161; b) M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood-Wiley, Chichester, **1980**; c) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley-Interscience, New York, **1988**. Siehe auch: d) T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7879; e) D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 42, 239; f) P. Mountford, *Chem. Commun.* **1997**, 2127.
- [79] a) J. G. Verkade, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 483; b) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 9.
- [80] L. H. Gade, *Chem. Commun.* **2000**, 172.
- [81] a) L. H. Gade, N. Mahr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 489; b) L. H. Gade, C. Becker, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2308; c) H. Memmler, L. H. Gade, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3064; d) M. Schubart, B. Findeis, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 329.
- [82] L. H. Gade, M. Schubart, B. Findeis, S. Fabre, I. Bezougli, M. Lutz, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5282.
- [83] a) S. Friedrich, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1338; b) L. H. Gade, S. Friedrich, D. J. M. Trösch, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5295.
- [84] A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3822.
- [85] M. Schubart, Dissertation, Universität Würzburg, **1997**.
- [86] Siehe z. B.: J. P. Barbier, P. Braunstein, *J. Chem. Res.* **1978**, 5029.
- [87] D. A. Roberts, W. C. Mercer, S. M. Zahurak, G. L. Geoffroy, C. W. DeBrosse, M. E. Cass, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 910.
- [88] P. S. Bearman, A. K. Smith, N. C. Tong, R. Whyman, *Chem. Commun.* **1996**, 2061.
- [89] M. Schubart, G. Mitchell, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Commun.* **1999**, 233.
- [90] J. R. Pinkes, B. D. Steffey, J. C. Vites, A. R. Cutler, *Organometallics* **1994**, 13, 21.
- [91] T. A. Hanna, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 665.
- [92] H. Memmler, U. Kauper, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Commun.* **1996**, 1751.
- [93] A. Schneider, L. H. Gade, M. Breuning, G. Bringmann, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Organometallics* **1998**, 17, 1643.
- [94] L. H. Gade, H. Memmler, U. Kauper, A. Schneider, S. Fabre, I. Bezougli, M. Lutz, C. H. Galka, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 692.
- [95] S. Fabre, B. Findeis, D. J. M. Trösch, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Commun.* **1999**, 577.
- [96] A. M. Baranger, T. A. Hanna, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10041.
- [97] S. J. Tauster, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 389.
- [98] *Metal-Support Interaction in Catalysis, Sintering, and Redispersion* (Hrsg.: S. A. Stevenson, J. A. Dumesic, R. T. K. Baker, E. Ruckenstein), Van Nostrand, New York, **1987**.
- [99] a) *Metal Support and Metal-Additive Effects* (Hrsg.: B. Imelic, C. Naccache, G. Coudurier, J. Praliaud, P. Meriaudeau, P. Gazzelot, G. A. Martin, J. C. Vedrine), Elsevier, New York, **1982**; b) K. I. Hadjiivanov, D. G. Klissurski, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 61.
- [100] H. R. Sadeghi, V. E. Henrich, *J. Catal.* **1988**, 109, 1.
- [101] J. A. Horsley, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2870.
- [102] S. Sakellson, M. McMillan, G. L. Haller, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1733.
- [103] V. N. Eremenko, T. D. Shtepa, V. G. Sirotenko, *Poroshk. Metall. (Kiev)* **1966**, 6, 68.
- [104] Siehe z. B.: a) R. A. Demmin, C. S. Ko, R. J. Gorte, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 1151; b) M. A. Vannice, C. Sudhakar, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2429; c) M. A. Vannice, R. L. Garden, *J. Catal.* **1979**, 56, 236; d) J. D. Bracey, R. Burch, *J. Catal.* **1984**, 86, 384.
- [105] C. P. Casey, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 205.

- [106] C. P. Casey, R. E. Palermo, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 549.
 [107] R. Fandos, J. L. G. Fierro, M. M. Kubicki, A. Otero, P. Terreros, M. A. Vivar-Cerrato, *Organometallics* **1995**, *14*, 2162.
 [108] G. Proulx, R. G. Bergman, *Science* **1993**, *259*, 661.
 [109] Siehe z.B.: a) M. J. Hostetler, M. D. Butts, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2743; b) M. J. Hostetler, M. D. Butts, R. G.

Bergman, *Organometallics* **1993**, *12*, 65; c) P. Kalck, C. Serra, C. Machet, R. Broussier, B. Gautheron, G. Delmas, G. Trouvé, M. Kubicki, *Organometallics* **1993**, *12*, 1021; d) R. S. Dickson, T. De Simone, E. M. Campi, W. R. Jackson, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 187.

+++ THE LINK TO INTERNATIONAL CHEMISTRY +++

More of the Best, Every Year

More Content:



More Quality as Evidenced by the Impact Factor:



More Service:

- 1996: - Notification of forthcoming "Hot Papers" on the Internet
- 1997: - Supporting Information available on the Internet
- 1998: - Press releases on important communications
- 1999: - *Angewandte Chemie* goes Online with Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com)
- Notification of VIPs (Very Important Papers)
- Simultaneous Publication of German and English versions
- 2000: - New section
- Essays has its debut
- *Angewandte* is now covered by Medline in addition to a plethora of other databases

What else would you like to see in *Angewandte*?

E-mail your suggestions to:
angewandte@wiley-vch.de



WILEY-VCH, P.O. Box 10 11 61, 69451 Weinheim, Germany
 Phone +49 (6201) 606-328, Fax +49 (6201) 606-348
 e-mail: sales-journals@wiley-vch.de, <http://www.wiley-vch.de>

 **WILEY-VCH**