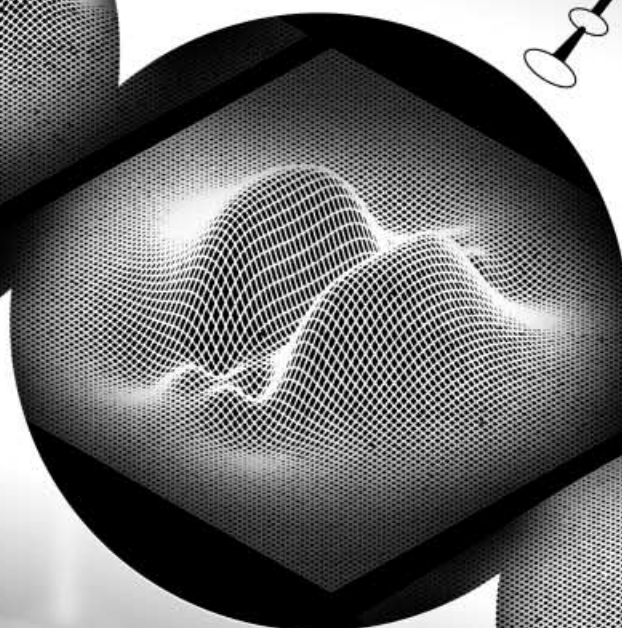
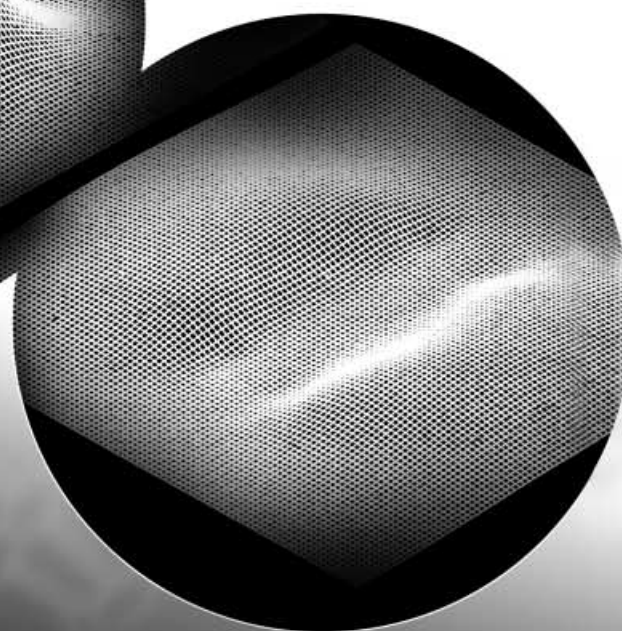


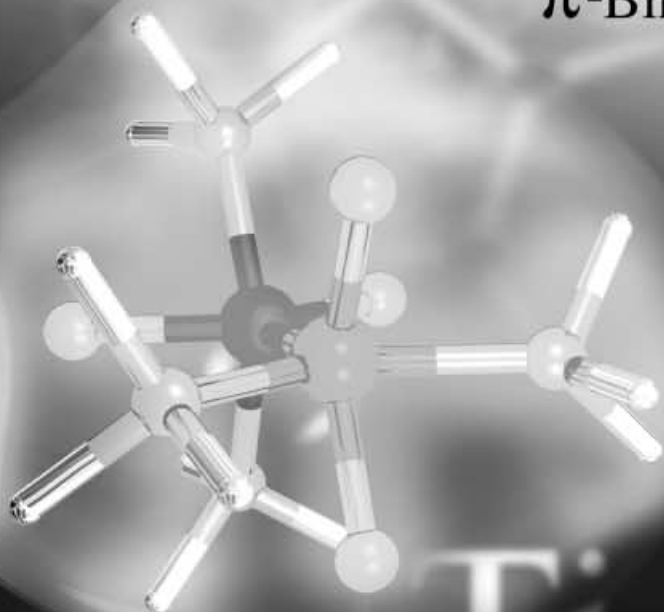
σ -Bindung



π -Bindung



δ -Bindung



Heterodinucleare Übergangsmetallkomplexe mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen

James P. Collman* und Roman Boulatov

Die Bandbreite der möglichen Wechselwirkungen zwischen zwei Übergangsmetallen erstreckt sich von schwachen antiferromagnetischen Kopplungen bis hin zu Vierfachbindungen, den Bindungen höchster bekannter Multiplizität. Während homonucleare Metall-Metall-Bindungen von Übergangsmetallen intensiv untersucht wurden, sind die heteronuclearen Analoga bislang weitgehend unerforscht, eine Tatsache, die sicher auf die schwierige Synthese und Handhabung solcher Verbindungen zurückzuführen ist. In diesem noch weitgehend unerschlossenen Gebiet der Über-

gangsmetallchemie finden sich neue chemische Wechselwirkungen mit ungewöhnlichen Reaktivitäten. Da Heteroanaloga zweiatomiger Übergangsmetalldimere bislang nicht zugänglich sind, greift man auf zweikernige Komplexe mit Liganden vom Werner-Typ als weitgehend ungestörte Prototypen für Metallrümpfe mit Bindungen hoher Multiplizität zwischen unterschiedlichen d-Elementen zurück. Solche Verbindungen liefern die Möglichkeit, die Grundlagen der chemischen Bindung zwischen Übergangsmetallen zu untersuchen, indem man betrachtet, wie und zu welchem Ausmaß solche

Bindungen von den Unterschieden zwischen den beiden Metallen beeinflusst werden. Komplexe, in denen elektronisch ungesättigte Rümpfe durch π -acide Liganden wie CO stabilisiert werden, können neue chemische Reaktionen (auch katalytische) eingehen, die den synergetischen Effekt zweier Übergangsmetallzentren nutzen.

Stichwörter: Bindungstheorie • Clusterverbindungen • Elektronenstruktur • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Übergangsmetalle

1. Einleitung

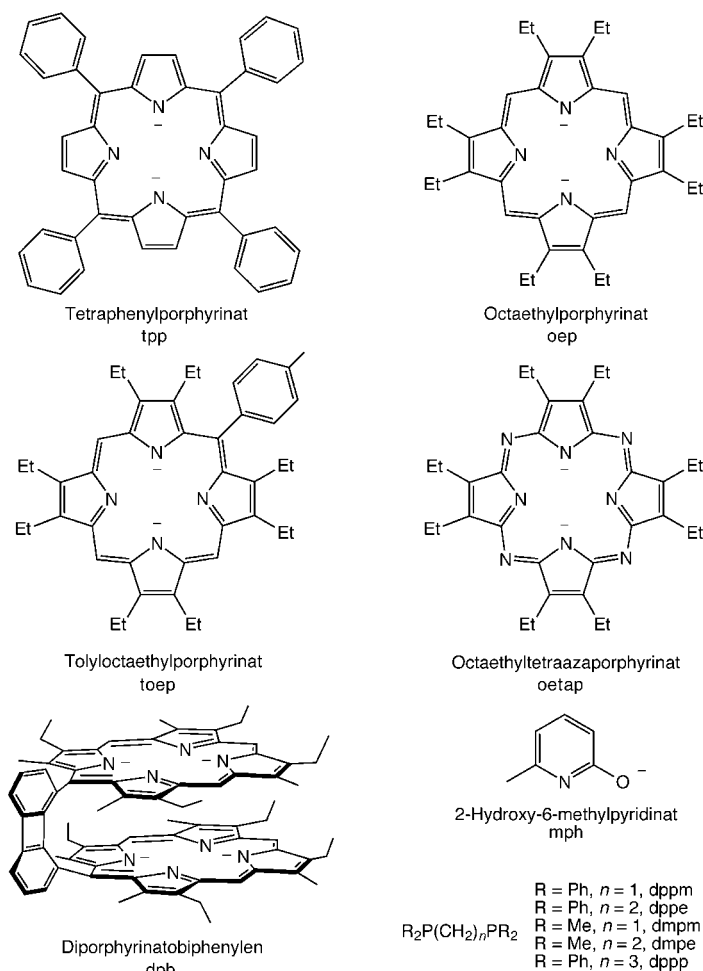
Vermutlich hatte in der Natur (zumindest auf diesem Planeten) keine Verbindung mit Mehrfachbindungen zwischen zwei Übergangsmetallen existiert, bevor Chemiker solche Substanzen synthetisierten. Allein dies veranschaulicht die Fortschritte, die in den letzten 50 Jahren auf dem Gebiet der zwei- und mehrkernigen Übergangsmetallkomplexe erzielt wurden. Verbindungen, von denen wir heute wissen, dass sie homonucleare Metall-Metall-Mehrfachbindungen enthalten, wurden bereits im 19. Jahrhundert hergestellt (z. B. $[\text{Cr}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$),^[1] aber erst 1956 schlugen Figgis und Martin vor, dass der Diamagnetismus von Chromacetat auf der von ihnen als schwach aufgefassten Vierfachbindung (5 kcal mol^{-1}) zwischen den Cr-Atomen beruht.^[2] Im Jahr 1964 schlug Cotton vor, dass $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ eine extrem starke $\text{Re}^4\text{-Re}$ -Bindung hat (die δ -Komponente wurde allein auf 60 kcal mol^{-1} geschätzt).^[3, 4] Seitdem wurden zahlreiche zwei-

kernige Verbindungen synthetisiert, in denen Bindungen zwischen gleichartigen Übergangsmetallen die Merkmale von Mehrfachbindungen aufweisen,^[5-9] und es wurden große Anstrengungen unternommen, solche Verbindungen experimentell und theoretisch zu erforschen.^[10-14]

Den gemischten zweikernigen Metall-Metall-Komplexen wurde hingegen wenig Aufmerksamkeit gewidmet, wohl auch wegen der Schwierigkeiten bei der Synthese dieser Verbindungen. Man darf darauf hoffen, dass in diesem bislang weitgehend unerschlossenen Gebiet der Übergangsmetallchemie zukünftig neue chemische Wechselwirkungen mit ungewöhnlichen Eigenschaften und Reaktivitäten gefunden werden.

Zweiatomige Übergangsmetalldimere können in der Gasphase synthetisiert werden,^[15] allerdings werden isolierbare zweiatomige Kerne dabei durch Hilfsliganden stabilisiert (Schema 1). Zwei unterschiedliche Klassen von ungesättigten zweikernigen Verbindungen sind bekannt: solche mit und ohne π -acide Liganden. In Komplexen, die ausschließlich Liganden vom Werner-Typ enthalten (d. h. nicht oder nur schwach π -acide Liganden), wechselwirken die Metall-d-Orbitale nur schwach mit den Ligandenorbitalen, sodass man in erster Näherung die Metall-Metall-Bindung und die Metall-Ligand-Wechselwirkungen als isoliert betrachten kann. π -Acide Liganden wie CO beeinflussen hingegen

[*] Prof. J. P. Collman, R. Boulatov
Department of Chemistry
Stanford University
Stanford CA 94305-5080 (USA)
Fax: (+1) 650-725-0259
E-mail: jpc@stanford.edu



Schema 1. Strukturen einiger Liganden vom Werner-Typ, die zur Stabilisierung heterodinuclearer Übergangsmetallrumpfe eingesetzt wurden.

merklich die Metall-Metall-Wechselwirkung aufgrund einer ausgedehnten Vermischung von Metallorbitalen mit π -symmetrischen Ligandenorbitalen.^[16, 17] Wenngleich die Verbin-

dungen dieser beiden Klassen sich in der Natur der Metall-Metall-Bindung unterscheiden, weisen sie verwandte Strukturen und Reaktivitäten auf (z.B. kurze Metall-Metall-Abstände).

2. Heterodinucleare Komplexe ohne π -acide Liganden

2.1. Molekülstruktur und Metall-Metall-Bindung

Alle bekannten Komplexe dieser Klasse sind in Tabelle 1 aufgeführt.^[18–41] Die Verbindungen sind bei Raumtemperatur in sauerstofffreier und trockener Atmosphäre stabil, und die meisten von ihnen sind kristallographisch charakterisiert. Die vier wichtigsten Metall-Donor-Atomordnungen, die in homodinuclearen Komplexen beobachtet werden,^[10] sind auch bei den heterodiatomigen Verbindungen zu finden (Schema 2), wenngleich nur je ein Beispiel für flächenverknüpfte Bioktaeder und Strukturen vom $(ML_3)_2$ -Typ bekannt ist. KVBO- und FVBO-Komplexe enthalten jeweils zwei bzw. drei Donoratome, die an beide Metallzentren koordinieren. Zweikernige Komplexe vom $(ML_3)_2$ - und $(ML_4)_2$ -Typ sind aus zwei abgeflachten trigonal- bzw. quadratisch-pyramidalen Einheiten zusammengesetzt, die durch Metall-Metall-Bindungen und in manchen Fällen durch das Rückgrat der verbrückenden Liganden Fläche an Fläche verknüpft sind. Die hohen Multiplizitäten der Metall-Metall-Bindungen lassen sich anhand der Metall-Metall-Bindungslängen erkennen, die 0.2–0.9 Å kürzer sind als Einfachbindungen zwischen Metallatomen mit ähnlicher Ligandenumgebung.

Eine nützliche qualitative Beschreibung der Metall-Metall-Bindung in den meisten heterodinuclearen Übergangsmetallverbindungen ist durch einfache MO-Diagramme zugänglich, die von der höchsten erreichbaren Symmetrie innerhalb des entsprechenden Strukturtyps abgeleitet werden (Abbildung 1). In einem KVBO-Komplex hat jedes ML_4 -Fragment drei am Metall lokalisierte Orbitale (abgeleitet von dem

James P. Collman, geboren 1932, erwarb seinen B.S.- (1954) und M.S.-Grad (1956) an der University of Nebraska und seinen Ph.D.-Grad 1958 an der University of Illinois unter der Anleitung von R. C. Fuson. Von 1958 bis 1967 war er Professor des Fachbereichs Chemie der University of North Carolina at Chapel Hill, seit 1967 ist er an der Stanford University, wo er zurzeit Daubert Professor of Chemistry ist. Seine Forschungsinteressen erstrecken sich über den gesamten Bereich der Anorganischen und Organischen Chemie bis hin zu Supraleitern. Hauptsächlich beschäftigt er sich mit der Entwicklung struktureller und funktioneller Analoga von aktiven Zentren der Häm-Proteine, insbesondere der Cytochromoxidase.

Roman Boulatov, geboren 1974 in Litauen, erwarb seinen Ph.D.-Titel 2002 unter der Anleitung von Professor Collman. Er erhielt ein Russian Presidential Fellowship (1994–1996) und ein Stanford Graduate Fellowship (1998–2002).



J. P. Collman

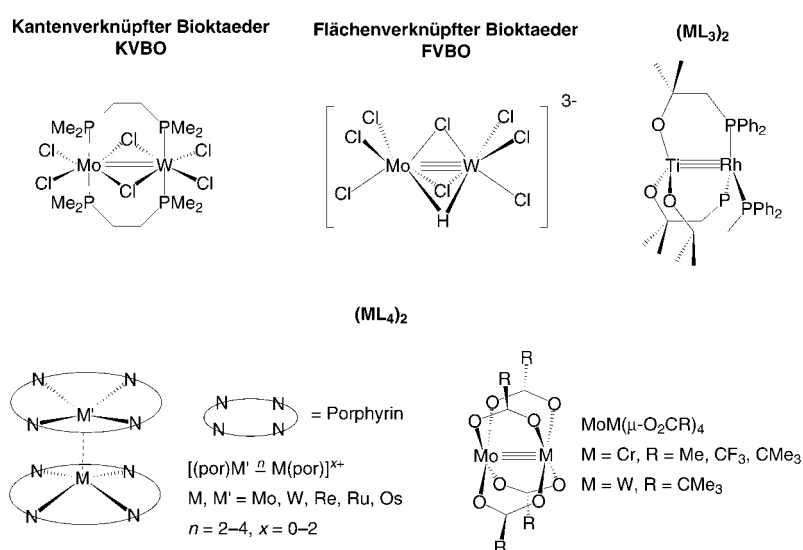


R. Boulatov

Tabelle 1. Durch Liganden vom Werner-Typ stabilisierte heterodinucleare Rumpfe.^[a]

Rumpf	Konfiguration des Grundzustands ^[b]	Beispiele ^[c]	M-M'-Abstand [Å]		Synthese ^[d]
			gezeigte Beispiele	Einfachbindung ^[e]	
KVBO Mo=W ⁶⁺	$\sigma^2\pi^2(\delta^{nb})^2$	fünf Isomere von [MoWCl ₄ (μ-Cl) ₂ (PP) ₂] (PP = dppe, dppm) ^[18, 19] [MoWCl ₄ (μ-Cl)(μ-H)(μ-dppm)] ^[20]	2.682(1)–2.7320(6) 2.4932(6)	2.92 2.92	Reaktion 6
FVBO Mo=W ⁶⁺	$\sigma^2\delta^4$	[MoWCl ₆ (μ-Cl) ₂ (μ-H)] ^{3–} ^[21, 22]	2.445(3)	2.92	Reaktion 7
(ML ₃) ₂ Ti=Rh ³⁺	siehe Text	[Ti(μ-η ¹ ,η ¹ -OCMe ₂ CH ₂ PPh ₂) ₃ Rh] ^[23]	2.2142(11)	2.92	Reaktion 3
(ML ₄) ₂ Ru=Os ⁴⁺	$\sigma^2\pi^4(\delta^{nb})^4\pi^{*2}$	[(oep)OsRu(oetap)] ^[24] [RuOs(dpbb)] ^[25]			Reaktion 1
Mo ⁿ Ru ⁵⁺ (n ≥ 2.5)	$\sigma^2\pi^4(\delta^{nb})^2(\delta^{nb}/\pi^*)^1$ ^[f]	[(oep)MoRu(tpp)] ⁺ ^{[26][g]}	2.181(2)	2.88	Reaktion 1
Mo ⁿ Os ⁵⁺ (n ≥ 2.5)	$\sigma^2\pi^4(\delta^{nb})^2(\delta^{nb}/\pi^*)^1$ ^[f]	[(oep)MoOs(tpp)] ⁺ ^[27]	2.238(3)	2.96	Reaktion 1
M ⁿ M' ⁴⁺ (M = Mo, W; M' = Ru, Os; n ≥ 2)	$\sigma^2\pi^4(\delta/\delta^{nb})^2\pi^{*2}$ (MoRu)	[(oep)MM'(tpp)] ^[26, 27]			Reaktion 1
Mo ^{3.5} W ⁵⁺	$\sigma^2\pi^4\delta^1$	[MoW(μ-O ₂ CCMe ₃) ₄] ^[21]	2.194(2)	2.92	
Mo ^{3.5} Ru ⁵⁺	$\sigma^2\pi^4\delta^2(\delta^*/\pi^*)^1$ ^[f]	[(tpp)MoRu(oep)] ⁺ ^{[26][g]}	2.211(2)	2.88	Reaktion 1
W ^{3.5} Ru ⁵⁺	$\sigma^2\pi^4\delta^2(\delta^*/\pi^*)^1$ ^[f]	[(oep)WRu(tpp)] ⁺ ^[27]	2.297(2)	2.90	Reaktion 1
Cr ⁴ Mo ⁴⁺	$\sigma^2\pi^4\delta^2$	[CrMo(μ-O ₂ CMe) ₄] ^[28] [CrMo(μ-L) ₄] (L = O ₂ CCF ₃ , ^[28] O ₂ CCMe ₃ , ^[29] mph ^[30])	2.050(1)	keine Daten	Reaktion 4
Mo ⁴ W ⁴⁺	$\sigma^2\pi^4\delta^2$	[MoW(μ-mph) ₄] ^[31]	2.091(1)	2.92	Liganden- austausch
		[MoW(μ-O ₂ CCMe ₃) ₄] ^[32]	2.080(1)	2.92	Reaktion 5
		[P ₂ Cl ₃ MoWCl ₂ P' ₂] (P, P' = PMe ₂ Ph, PMePh ₂ , PMe ₃) ^[33, 34]	2.207(1)–2.2092(7)	2.92	Reaktion 2
		[MoWBr ₄ P ₄] (P = PMe ₂ Ph, PMePh ₂) ^[35]			
		[MoWX ₄ (μ-PP) ₂] (X = Cl, Br; PP = dpmm, dppe, dmpe, dmpm) ^[35, 36]	2.2110(7)–2.243(1)	2.92	Liganden- austausch
Mo ⁴ Re ⁵⁺	$\sigma^2\pi^4\delta^2$	[(por)MoW(por)] (por = toep, oep) ^[37] [(tpp)MoRe(oep)] ⁺ ^[38]	2.2350(12)	2.98	Reaktion 5 Reaktion 1

[a] Siehe Schema 1 für Strukturen von oep, oetap, tpp, toep, dpb, mph und Molekülformeln der zweizähligen Phosphanliganden. Mehrfachbindungen zwischen zwei unterschiedlichen Übergangsmetallen könnten auch in einer Reihe von weiteren zweikernigen Komplexen vorliegen, allerdings ist entweder das Vorliegen einer Mehrfachbindung ungenügend belegt, oder die Verbindungen sind nicht hinreichend charakterisiert. Eine Gemisch aus diamagnetischem [(PMe₃)₃Cl₂Mo(μ-Cl)(μ-S)WCl_m(PMe₃)₂] (n = 1, m = 2; n = 2, m = 1) wurde aus [S=WCl₂(PMe₃)₃] und [MoCl₂(PMe₃)₄] synthetisiert;^[39] diese Komplexe könnten KVBO-Geometrie und eine Mo=W-Bindung haben. Die Bildung von [Mo≡W(NMe₂)₆] (in einem Gemisch mit den Homodimeren) durch Reaktion von LiNMe₂ mit einem Feststoff der empirischen Zusammensetzung MoW₂Cl₁₂ wurde postuliert (basierend auf massenspektrometrischen Daten).^[40] Bei der Reaktion von [MoCl₆]^{2–} mit CrCl₂ und Cl[–] könnte sich schließlich das FVBO-Ion [CrMoCl₉]^{3–} bilden, das vermutlich eine formale Cr≡Mo-Bindung (σ²δ⁴) enthält.^[41] [b] Siehe Abbildung 1. Die δ^{nb}-Notation kennzeichnet schwache oder nichtwechselwirkende metallbasierte Orbitale mit δ-Symmetrie. [c] Siehe Schema 2. [d] Siehe Schema 3. [e] Gemittelte M-M'-Abstände von sämtlichen in der Cambridge Crystallographic Structural Database (CCSD) hinterlegten infrage kommenden Verbindungen, die nominell M-M'-Einfachbindung enthalten (Stand: Oktober 2001). [f] Die Natur des SOMO ist bislang unbekannt.^[26, 27] [g] Im Festkörper liegen sowohl die ekliptischen als auch die gestaffelten Konformere vor (Abbildung 2).^[27]



Schema 2. Strukturen ausgewählter heterodinuclearer Übergangsmetallkomplexe (Strukturtypen fett).

nichtbindenden t_{2g}-Satz mit O_h-Symmetrie), deren positive Überlappung ein σ-, π- und δ-MO des M₂^{x+}-Metallrumpfes generiert. Wie man an den relativ großen Metall-Metall-Abständen sieht, ist die δ-Überlappung schwach ausgeprägt und de facto nichtbindend, sodass die maximale Metall-Metall-Bindungsordnung in einem KVBO-Komplex formal 2 beträgt. Von den MOs des M₂^{x+}-Rumpfes hat nur das δ-Orbital die für eine Wechselwirkung mit den verbrückenden Liganden passende Symmetrie. Die daraus hervorgehenden π-Donor-Wechselwirkungen destabilisieren die δ-MOs und invertieren häufig die Reihenfolge der δ- und δ*-Orbitale auf der Energieachse (δ* < δ).^[42, 43] Die in den heterodinuclearen KVBO-Komplexen beobachteten kleinen HOMO/LUMO-Lücken von ca. 1000 cm^{–1} und der ¹A₁-Grundzustand σ²π²(δ/δ*)²^[18, 19] sind im Einklang mit dem qualitativen Bild. Sie belegen, dass der bei

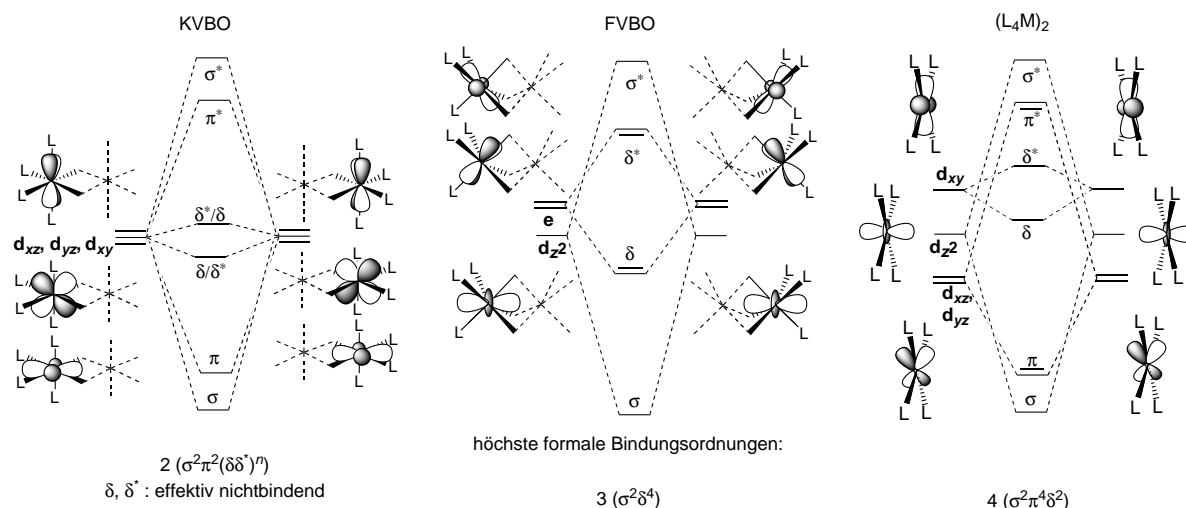


Abbildung 1. Qualitatives MO-Diagramm der Metall-Metall-Bindung für drei wichtige Strukturtypen zweikerniger Komplexe ohne π -acide Liganden. In den KVBOs sind die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale relativ zu ihrer Orientierung in einem t_{2g} -Satz in O_h -Symmetrie um 45° um die axiale L-M-L-Achse gedreht. Für die FVBOs ist der e-Satz aus einem Paar stark vermischter d_{xz}/d_{yz} - und $d_{xy}/d_{x^2-y^2}$ -Orbitale zusammengesetzt.^[10]

Raumtemperatur schwache Paramagnetismus dieser Verbindungen aufgrund thermisch angeregter Zustände ($\delta\delta^*$) entsteht.

Die magnetischen Eigenschaften des einzigen beschriebenen heteronuclearen FVBO-Komplexes $[\text{MoWCl}_6(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-H})]^{3-}$ wurden bislang nicht untersucht. Auf der Grundlage des MO-Diagramms in Abbildung 1 sollte dieser (d-d)⁶-Komplex einen $\sigma^2\delta^4$ -Grundzustand und eine Mo-W-Dreifachbindung aufweisen. Die Anwendung dieses MO-Diagramms sollte für den MoW^{6+} -Fall erlaubt sein, da es die Grundzustandskonfiguration sämtlicher W_2^{6+} - und der meisten Mo_2^{6+} -Systeme korrekt beschreibt.^[13, 44]

Die $(\text{ML}_4)_2$ -Anordnung ist der einzige verbreitete Strukturtyp, bei dem eine Vierfachbindung möglich ist. Die Überlappung der (bezüglich der Metall-Ligand-Wechselwirkungen) effektiv nichtbindenden d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} - und d_{z^2} -Orbitale der ML_4 -Einheiten generiert ein σ -, zwei π - und ein δ -MO des Metall-Metall-Rumpfes. Die δ -Überlappung, die vom L-M-M-L-Diederwinkel (Torsionswinkel) χ abhängt (über $\cos^2\chi$), ist in der ekliptischen Konformation ($\chi=0^\circ$) maximal und geht bei gestaffelter Konformation der L_4M -Einheiten ($\chi=45^\circ$) gegen null. Der Diamagnetismus und die Konformation im festen Zustand aller bekannten (d-d)⁸-Heterodimetallkomplexe sprechen für einen $\sigma^2\pi^4\delta^2$ -Grundzustand und M-M'-Vierfachbindungen. Die elektronische Stabilisierung bei maximaler δ -Überlappung überwiegt die verstärkte Abstoßung der ekliptischen Konformation bei $(\text{L}_4\text{M})_2$ -Komplexen ohne verbrückende Liganden. Beispiele für Komplexe mit ekliptischer Konformation sind $[\text{MoWX}_4\text{P}_4]$ ((d-d)⁸; X = Cl, Br, P = Phosphan),^[33–35] $[(\text{tpp})\text{MoRe}(\text{oep})]^+$ ((d-d)⁸)^[38] und $[(\text{oep})\text{WRu}(\text{tpp})]^+$ ((d-d)⁹).^[27] Dagegen liegt ein MoRu^{5+} -Komplex ((d-d)⁹) im Festkörper als äquimolares Gemisch des ekliptischen und gestaffelten Konformers vor (Abbildung 2).^[27] Eine solche Situation wird bei homodinuclearen Verbindungen nicht beobachtet. Sie könnte sich aus der elektronischen Stabilisierung durch die δ -Bindung ergeben haben, die der Differenz der nichtkovalenten Ligand-Ligand-Wechselwirkungen zwischen beiden Konformern ähnelt.

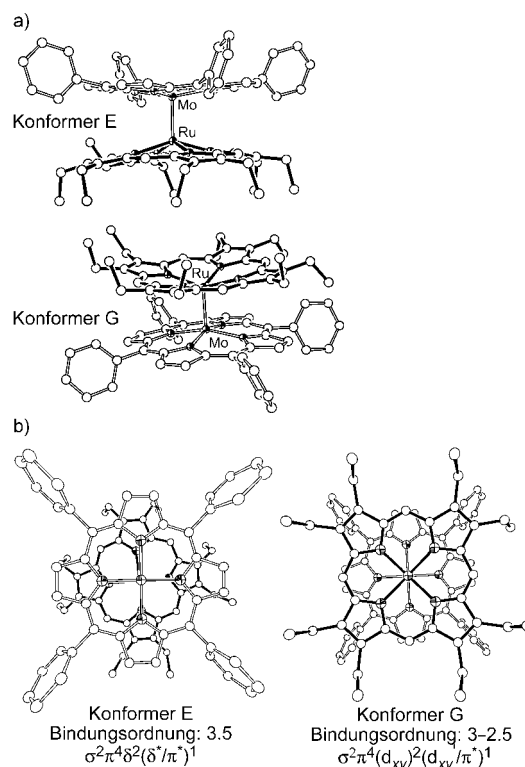


Abbildung 2. ORTEP-Darstellungen von $[(\text{oep})\text{MoRu}(\text{tpp})]^+$ ((d-d)⁹; fett: oep, transparent: ttp): a) halbe Elementarzelle, die je ein Molekül eines ekliptischen (E) und gestaffelten Konformers (G) enthält; b) Ansicht entlang der Mo-Ru-Bindung für beide Konformere (die Perspektive ist übertrieben dargestellt, um die relative Anordnung der Makrocyclen besser zu zeigen). Unbeschriftete Atome mit schattierten Oktanten kennzeichnen N-Atome, Gegenionen, Lösungsmittelmoleküle und H-Atome wurden weggelassen. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% (a) und 25% (b) Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Auf der Grundlage des MO-Diagramms in Abbildung 1 lässt sich für einen (d-d)¹⁰-Komplex ein diamagnetischer $\sigma^2\pi^4(\delta^{nb})^4$ -Grundzustand vorhersagen. Tatsächlich wurde dies für die Homodimetallkomplexe $[(\text{por})_2\text{Re}_2]^{[45]}$ und

$[(\text{por})_2\text{M}'_2]^{2+}$ ($\text{M}' = \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{por} = \text{oep}, \text{tpp}$)^[46] beobachtet. Isoelektronische Heterodimetallkomplexe mit analoger Struktur wie $[\text{MM}'(\text{por})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}' = \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{por} = \text{oep}, \text{tpp}$) haben jedoch einen $^3\text{A}_2$ -Triplett-Grundzustand, der mit einer $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*2}$ -Elektronenkonfiguration im Einklang ist (ohne Kenntnis der Kristallstruktur lässt sich nicht feststellen, ob das δ -Orbital bindend ist).^[26, 27] Der Grund für die Umkehr der Reihenfolge der Orbitale auf der Energieachse ($\pi^* < \delta^*$) bei heterodinuclearen (d-d)¹⁰-Rümpfen ist bislang unbekannt. Bei den meisten homodinuclearen $\text{Ru}_2^{4/5+}$ - und $\text{Os}_2^{4/5+}$ -Komplexen ist die Reihenfolge ($\delta^* \approx \pi^*$ oder $\pi^* < \delta^*$) auf π -Donor-Wechselwirkungen zwischen δ^* und Orbitalen der verbrückenden Liganden zurückzuführen.^[10, 47] Die stereo-elektronischen Eigenschaften des Porphyrins ermöglichen jedoch solche Orbitalwechselwirkungen nicht. Da die $[\text{MM}'(\text{por})_2]$ -Spezies ein in zweikernigen Übergangsmetallkomplexen selten beobachtetes π^{*2} -HOMO aufweisen,^[44] könnten sie als interessante Prototypen für die Untersuchung von Elektronenkorrelationseffekten in Dimetall-Derivaten schwerer Übergangsmetalle dienen.

Es wurde vorgeschlagen, dass in $[\text{Ti}(\mu\text{-OCMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{-Rh}]$ eine Ti-Rh-Dreifachbindung durch eine $\text{Ti}(\text{d}_\sigma)\text{-Rh}(\text{d}_\sigma)$ - und zwei dative $\text{Rh}(\text{d}_\pi) \rightarrow \text{Ti}(\text{d}/\text{p}_\pi)$ -Wechselwirkungen gebildet werden.^[23] Auf Grundlage des MO-Diagramms für Komplexe vom $(\text{ML}_3)_2$ -Typ kann eine ($\sigma^2\pi^4\pi^{*4}$)-Einfachbindung postuliert werden, allerdings ist dies wohl eine inadäquate Darstellung der polaren Ti-Rh-Bindung.^[14, 48] Auffälligerweise sind bisher noch keine homonuclearen Ti-Ti- und Rh-Rh-Bindungen bekannt.

Die Einelektronenorbitalbeschreibung der Metall-Metall-Bindung ist zur Einteilung von zweikernigen Übergangsmetallkomplexen nützlich und erklärt qualitativ viele ihrer Eigenschaften. Jegliche quantitative Behandlung einer Metall-Metall-Bindung muss jedoch weitreichende Konfigurationswechselwirkungen einschließen, da die Abstände der Energie der MOs, die an solchen Bindungen beteiligt sind, in der Größenordnung der Wechselwirkungsenergie der vielen Elektronen eines Dimetallrumpfes liegt.^[10, 44, 49] Wie wichtig die Berücksichtigung angeregter Zustände ist (Tabelle 2),

Tabelle 2. Berechnete Orbitalpopulation von M-M'-Vierfachbindungen in $[\text{MM}'(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4]$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}$).^[a]

Rumpf	σ	π	δ	δ^*	π^*	σ^*	Nettobindungsordnung
Cr_2	1.48	2.59	1.09	0.91	1.41	0.52	1.16
CrMo	1.78	3.39	1.41	0.59	0.61	0.22	2.58
Mo_2	1.89	3.69	1.65	0.35	0.31	0.11	3.23

[a] Entnommen aus Lit. [51].

erkennt man z.B. daran, dass anders als bei frühen Hauptgruppenelementen^[50] die anhand computergestützter Studien erhaltene Multiplizität einer Übergangsmetall-Metall-Bindung immer wesentlich kleiner als die Multiplizität, die man anhand einfacher MO-Betrachtungen (der formalen Bindungsordnung) erhält, und dass sich die Multiplizitäten von isoelektronischen und auch strukturell analogen zweikernigen Komplexen deutlich unterscheiden können.

Wohl wegen der Schwierigkeiten bei der Behandlung der intrinsischen Dissymmetrie von heterodinuclearen Metall-Metall-Bindungen sind nur wenige computergestützte Studien zu solchen Bindungen beschrieben.^[51] Die Cr-Mo-Bindung in dem am besten untersuchten Heterodimetallkomplex $[\text{CrMo}(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4]$ ähnelt mehr der Bindung im Mo_2^{4+} - als im Cr_2^{4+} -Homologen (Tabelle 2).^[51–54] Qualitativ wird die Bindungsordnung einer erhöhten Kovalenz der Cr-Mo-Bindung zugeschrieben, die aus der besseren Überlappung der 3d-Orbitale mit den stärker polarisierbaren und diffusen 4d-Orbitalen des Mo resultiert.^[51] Die schwache Polarität der $\delta\text{-Cr}^4\text{-Mo}^{\delta+}$ -Bindung wird mit unterschiedlichen radialen Verteilungen der 3d- und 4d-Orbitale erklärt.^[51, 52]

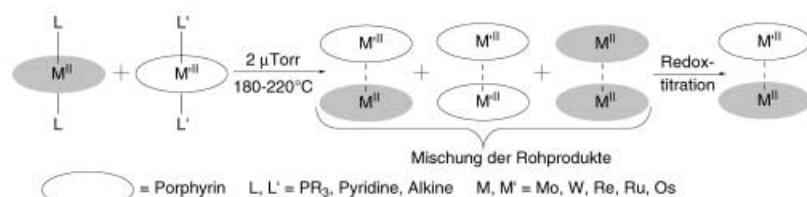
Stranger et al. führten Broken-Symmetry-DFT-Rechnungen an Serien von (d-d)⁶-FVBO- $[\text{MM}'\text{Cl}_6]^{3-}$ - und (d-d)⁶-KVBO- $[\text{MM}'\text{Cl}_6(\mu\text{-PH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)]$ -Komplexen durch ($\text{M}, \text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).^[43, 55] Die einzigen bekannten Heterodimetallverbindungen dieses Typs sind $[\text{MoWCl}_6(\text{PP})_2]$ -Komplexe ($\text{PP} = \text{dmpm}, \text{dppm}, \text{dppe}$).^[19] Als auffälligen Unterschied zu analogen Tetracarboxylatkomplexen fand man eine schwache antiferromagnetische Kopplung sowohl bei Cr_2^{6+} - als auch bei den hypothetischen CrMo^{6+} -Rümpfen. Die Mo-Mo-Bindungen in den Mo_2^{6+} -Systemen sind demgegenüber stark.

2.2. Synthesen

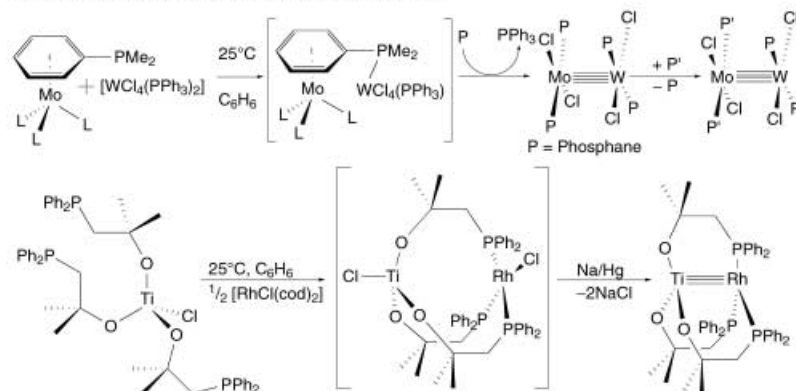
Als flexibelster Syntheseweg zum Aufbau von Heterodimetallrümpfen hat sich die Hochvakuum-Festphasenpyrolyse von einkernigen, durch thermisch labile axiale Liganden stabilisierten Metalloporphyrinen bewährt (Schema 3, Reaktion 1). Durch Abspaltung dieser Liganden bei 180–220 °C entstehen vierfach koordinierte Metalloporphyrineinheiten, die unter Bildung eines Gemischs aus homo- und heterodinuclearen Bisporphyrinen rekombinieren. Die erwünschten Heterodimetallkomplexe werden nach selektierenden Oxidations- und Reduktionszyklen isoliert, die auf den unterschiedlichen Redoxpotentialen der Homo- und Heterodimere sowie den unterschiedlichen Löslichkeiten der neutralen und kationischen Metalloporphyrine in unpolaren Lösungsmitteln beruhen („Redox Titration“).^[46]

Der Erfolg dieser Synthesestrategie ist größtenteils auf die einzigartigen Eigenschaften der Porphyrine als Hilfsliganden zur Stabilisierung der zweikernigen Rümpfe zurückzuführen: 1) Die Pyrolyse lässt sich mit einer Vielzahl von 4d- und 5d-Metallen ausführen,^[56] da geeignete einkernige Metalloporphyrinvorstufen fast aller Übergangsmetalle bekannt sind. 2) Die Ausbeuten an Heterodimeren können durch Verwendung von einkernigen Vorstufen mit ähnlichen thermischen Stabilitäten gezielt optimiert werden. Die Stabilitäten lassen sich hierzu über die Wahl des Porphyrinliganden und des axialen Liganden kontrollieren. So bilden Porphyrine mit niedrigerer σ -Basizität mit identischen Kombinationen von Metall und axialen Liganden meist thermisch stabilere Derivate, und Alkylphosphanliganden werden schneller abgespalten als Pyridin- oder Acetylenliganden. 3) Da Porphyrinliganden von einem Metallzentrum in der Regel nicht verdrängt werden können, wird die Synthese von heteroleptischen heterodinuclearen Derivaten nicht durch Austausch-

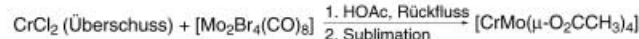
Pyrolyse aus dem Festzustand im Hochvakuum (Reaktion 1):



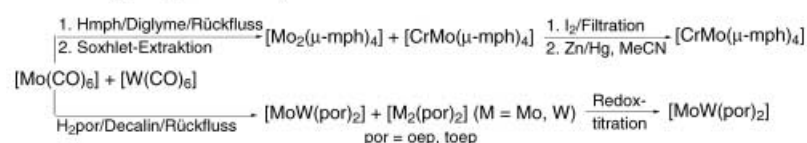
Dimerisierung durch Verbrückung (Reaktionen 2, 3):



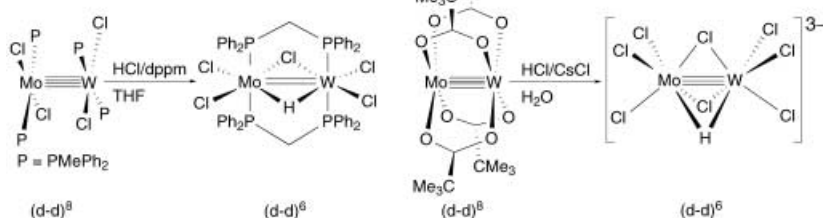
Nichtoxidative Kupplung (Reaktion 4):



Oxidative Kupplung (Reaktion 5):



Oxidative Addition (Reaktionen 6, 7):



Schema 3. Ansätze für die Synthese von heterodinuclearen Übergangsmetallkomplexen.

und dritten Übergangsmetallreihe mit porphyrinoiden Liganden wie Tetraazaporphyrinen, Phthalocyaninen und Corrolen sind mit dem Pyrolyseverfahren leicht zugänglich. Da sich die elektronischen Eigenschaften dieser Makrocyclen von denen des Porphyrins unterscheiden, könnten sie ansonsten unzugängliche Metallrümpfe stabilisieren.

Heterodinucleare Komplexe mit nichtporphyrinoiden Liganden sind durch eine Vielzahl von z. T. recht speziellen Synthesestrategien zugänglich. Ausgeklügelte Methoden wurden etwa zur Synthese von Verbindungen mit unverbrücktem MoW⁴⁺-[⁵⁷] und verbrücktem TiRh³⁺-Kern^[23] entwickelt. Die Präkoordination der Metalleinheiten mit einem Brückenliganden erleichtert hier die Bildung der Metall-Metall-Bindung und erhöht die Selektivität der Dimerisierung (Schema 3, Reaktion 2, 3).^[58] Keine dieser Methoden wurde bislang auf die Synthese anderer mehrfachgebundener heterodinuclearer Rümpfe ausgedehnt.^[57, 59] Die Reaktion von [Mo₂Br₄(CO)₈] mit CrCl₂ in siedender Essigsäure liefert [CrMo(μ-OCCH₃)₄] in guter Ausbeute (Schema 3, Reaktion 4).^[29] [MoW(μ-L)₄] (L = O₂CCMe₃^[32] oder mph^[31]) und [MoW(por)₂] (por = toep, oep)^[37] wurden durch oxidative Kupplung von [Mo(CO)₆] und [W(CO)₆] in Gegenwart des entsprechenden Liganden hergestellt (Schema 3, Reaktion 5).

Eine Vielzahl von weiteren MoW⁴⁺-Derivaten wurde aus [MoW(μ-O₂CCMe₃)₄]^[60] oder [MoWCl₄(PMe₃)₄]^[34-36, 61] durch Ligandenaustausch erhalten, allerdings sind mit diesem Ansatz keine neuen heterodinuclearen Rümpfe zugänglich. Durch oxidative Addition von HCl^[20, 21] oder zwei Cl-Atomen (aus CH₂Cl₂ oder PhICl₂)^[19] lassen sich dagegen doppelt und dreifach gebundene MoW⁶⁺-Rümpfe synthetisieren (Schema 3, Reaktion 6, 7).

prozesse („Liganden-Scrambling“) gestört. Solche Derivate sind für kristallographische Studien besser geeignet, da die Feststoffe keine Fehlorderungen aufweisen, in denen beide kristallographische Lagen eine Teilbesetzung mit beiden Metallen aufweisen. 4) Die kombinierte magnetische Anisotropie der beiden Makrocyclen eines Bismetallporphyrins erzeugt ein charakteristisches ¹H-NMR-Resonanzmuster, das ausreicht, um die Struktur des zweikernigen Derivats ohne kristallographische Charakterisierung anzugeben. Durch Verwendung von Porphyrinen mit peripheren Substituenten können darüber hinaus Serien von Metall-Metall-verbundenen Bisporphyrinen mit identischen Metall-Donor-Atomordnungen, aber unterschiedlichen spektroskopischen Merkmalen und/oder variierenden spektroelektronischen Merkmalen aufgestellt werden. 5) Komplexe aus Metallen der zweiten

2.3. Physikochemische Eigenschaften

Mit der Ausnahme von Kraftkonstanten κ(MM') der Metall-Metall-Bindung in Bismetallporphyrinen sind lediglich die physikochemischen Daten von Derivaten der 6. Gruppe bekannt (Tabelle 3).^[10, 19, 21, 34-37, 57, 60-67] In den meisten Fällen folgen die Eigenschaften analoger Systeme monotonen und erwarteten Trends. Unter den 17 kristallographisch charakterisierten heterodinuclearen Rümpfen findet man jeweils ein Beispiel mit einer kürzeren ([MoW(μ-O₂CCMe₃)₄]) und längeren M-M'-Bindung ([MoW(μ-Cl)₂(μ-H)Cl₆]³⁻) als in den homonuclearen Analoga (Einträge 3 und 6).^[10, 57, 62, 68-70] Die Trends der Bindungslängen in ähnlichen Komplexen der 2. und 3. Übergangsmetallreihe wurden gegenläufigen Effekten der Bindungsverlängerung aufgrund

Tabelle 3. Physikochemische Eigenschaften von Homo- und Heterodimeren von Elementen der Gruppe 6.^[a]

Parameter	Ein- trag	FBO Hilfsliganden	Cr ₂	CrMo	Mo ₂	MoW	W ₂
Bindungslänge [Å]	1 4	Cl ₄ P ₄ ^[b]			2.14(2)	2.21(2)	2.28(2)
	2 4	(μ-O ₂ CMe) ₄ ^[62]	1.966(14)	2.050(1)	2.0934(8)		
	3 4	(μ-O ₂ CCMe ₃) ₄			2.088(1) ^[10]	2.080(1) ^[32]	2.194(10) ^[c]
	4 4	(μ-mph) ₄ ^[57]			2.065(1)	2.091(1)	2.161(1)
	5 3.5	unterschiedliche ^[d]			2.164(2)	2.194(2)	2.312
	6 3	(μ-Cl) ₂ (μ-H)Cl ₆ ^{3- [e]}			2.372(11)	2.445(3) ^[21]	< 2.421(17)
	7 2	(μ-Cl) ₂ Cl ₄ (PP) ₂ ^[f]			2.76(2)	2.71(3)	2.68(1)
κ(M ⁴ M') [mdyn Å ⁻¹] ^[g]	8 4	(μ-mph) ₄	4.73	5.04	5.10	5.47	4.71
	9 4	Cl ₄ (PR ₃) ₄ ^[60]			3.54 (R = Me)	3.84 (R = Me)	3.65 (R = Bu)
	10 4	(oep) ₂ ^[37, 72]			2.72	2.89	4.08
δ (³¹ P) [ppm]	11 4	Cl ₄ (PMe ₃) ₄			– 8.3	– 27.9 (Mo), 11.2 (W)	– 7.3
	12 2	Cl ₄ (μ-Cl) ₂ (PP) ₂ ^[f]			ca. 10	ca. – 130 (Mo), ca. 130 (W)	ca. – 10
Diamagnetische Anisotropie [Å ³] ^[h]	13 4	Cl ₄ (PP) ₂			– 4.45 × 10 ⁻³	– 5.1 × 10 ⁻³	– 5.7 × 10 ⁻³
¹ (δ ²) → ¹ (δδ*) [nm] ^[i]	14 4	Cl ₄ (PMe ₃) ₄			582	635	657
Rotationsbarriere [kcal mol ⁻¹] ^[37]	15 4	(toep) ₂			10.8(1)	10.6(1)	12.9(1)
E _{1/2} ^{ox} (MM ^{4+/5+}) [V] ^[57]	16 4	(μ-mph) ₄	1.01 (irreversibel)	0.35	0.20	– 0.16	– 0.35
	17 4	Cl ₄ (PR ₃) ₄			0.64 (R = Me)	0.42 (R = Me)	0.04 (R = Bu)
E _{1/2} ^{ox} (MM ^{4+/3+}) [V] ^[57]	18 4	Cl ₄ (PR ₃) ₄			– 1.92 (R = Me)	– 1.86 (R = Me)	– 2.16 (R = Bu)
IP ₀ [eV] ^[57]	19 4	(μ-mph) ₄	6.8	6.0	5.89	5.60	5.3
	20 4	Cl ₄ (PMe ₃) ₄			6.44	6.11	5.81
	21 4	(μ-O ₂ CCMe ₃) ₄			6.75	6.34	5.93
M ⁴ -M-Bindungsstärke [kcal mol ⁻¹] ^[10]	22 4	(μ-O ₂ CMe) ₄	ca. 45	ca. 55	ca. 75		

[a] Fettgedruckte Einträge verdeutlichen nichtmonotone Trends. Siehe Schema 1 für die Strukturen von oep, toep, mph und Molekülformeln der zweizähligen Phosphanliganden. [b] Durchschnittliche Werte für sechs, neun und fünf Homologe mit einzähligen oder verbrückenden Phosphanen.^[34–36, 61] [c] Das W₂-Homologe ist nicht charakterisiert; angegeben ist der durchschnittliche W-W-Abstand in fünf Tetracarboxylat-Dimeren. [d] [Mo₂(μ-SO₄)₄(H₂O)₂]³⁻,^[63] [MoW(μ-O₂CCMe₃)₄I]₂^[21] [W₂Br₂(μ-O₂CCMe₃)₃(thf)₂]₂.^[64] [e] Für Mo₂⁶⁺ ist der durchschnittliche Abstand in vier Verbindungen angegeben. Das W₂-Homologe ist kristallographisch nicht charakterisiert; angegeben ist der durchschnittliche W-W-Abstand in zwei [W₂(μ-Cl)₃Cl₆]³⁻-Verbindungen,^[65, 66] der wahrscheinlich größer ist als der W-W-Abstand in [W₂(μ-Cl)₂(μ-H)Cl₆]³⁻. Diese Annahme basiert auf einem Vergleich mit den entsprechenden Mo₂-Derivaten. [f] Angegeben sind die durchschnittlichen M-M'-Abstände in jeweils drei Derivaten (PP = dppe, dppm, dmpm).^[19] [g] Siehe Abbildung 3 für die Kraftkonstanten der Metall-Metall-Bindung in Bismetallporphyrinen. [h] Angegeben sind die durchschnittlichen Werte für zwei ([Mo₂X₄(μ-dmpm)₄]; X = Br, I),^[36] fünf ([MoWCl₄(μ-PP)₄]; PP = dppe, dppm, dmpm, dmpe (zwei Isomere))^[61] und drei ([W₂X₂(μ-dppm)₂]; X = Cl, Br und [W₂Cl₄(μ-dppe)₂])^[35] Homologe. [i] Siehe Lit. [35] für weitere Beispiele.

von Rumpf-Rumpf-Abstoßung (maßgeblich für die längeren W-W-Bindungen gegenüber Mo-Mo-Bindungen) und der Bindungsverkürzung aufgrund relativistischer Phänomene (z. B. maßgeblich für die kürzeren W-L-Bindungen gegenüber Mo-L-Bindungen) zugeschrieben.^[10] Ein nichtmonotoner Trend der Metall-Metall-Abstände kann dann zustande kommen, wenn sich die relativen Beiträge dieser Effekte für heterodinucleare und analoge homonucleare Rümpfe signifikant unterscheiden. Des Weiteren können die Metall-Metall-Abstände auch von den stereoelektronischen Eigenschaften der relativ starren Brückenliganden beeinflusst werden.

Für eine Reihe von heterodinuclearen Komplexen wurden die Schwingungsfrequenzen ν(MM') der Metall-Metall-Bindungen durch Resonanz-Raman-Spektroskopie bestimmt und zur Berechnung von κ(MM') innerhalb der Näherung des zweiatomigen Oszillators verwendet. Allerdings gehen die Auffassungen auseinander,^[10, 71] ob anhand des Vergleichs von Kraftkonstanten homologer Komplexe unterschiedlicher Metalle realistische Aussagen über die relativen Stärken der Metall-Metall-Bindungen getroffen werden können.

Der bei den leichten Hauptgruppenelementen beobachtete Trend, dass heterodinucleare Bindungen wie C=O und N=O wesentlich stärker sind als analoge homonucleare Bindungen wie C=C, O=O, N=N und O=O, findet bei Metall-Metall-Bindungen von Übergangsmetallen keine eindeutige Entsprechung. Zwar wurde für [MoWCl₄(PMe₃)₄] eine größere Kraftkonstante berechnet als für die homodinuclearen Ana-

loga (Tabelle 3, Eintrag 9), aber es ist unklar, ob diese kleine Differenz innerhalb der Näherung des zweiatomigen Oszillators relevant ist. Angesichts einer monoton steigenden Kraftkonstanten innerhalb der [MM'(μ-mph)₄]-Reihe (M, M' = Cr, Mo, W) von Cr₂ nach MoW dürfte der sehr kleine Wert für κ(W₂) entweder unterschätzt sein oder von einer ungewöhnlich starken Störung durch den Liganden herrühren (Eintrag 8).

Wie Abbildung 3 zeigt, nehmen die Kraftkonstanten der homo- und heteronuclearen 4d-4d- und 5d-5d-Bindungen mit steigender Zahl der d-Elektronen für alle bekannten Metalloporphyrine linear ab. Ausnahmen von der Linearität bilden die Kraftkonstanten der Mo-Mo-, Mo-W- und W-W-Bindungen, die sich monoton ändern (Eintrag 10),^[72–74] aber systematisch unterschätzt sein könnten.^[72] Bemerkenswerterweise sind die Kraftkonstanten von isoelektronischen homo- und heteronuclearen 4d-4d- oder 5d-5d-Rümpfen mit unterschiedlichen Ladungen (κ(WOs⁴⁺) ≈ κ(Os₂⁶⁺)) oder Elektronenkonfigurationen (κ(Ru₂⁶⁺, σ²π⁴(δ^{nb})⁴) ≈ κ(MoRu⁴⁺, σ²π⁴δ²π^{*2})) sehr ähnlich. Die Kraftkonstanten der 4d-5d-Bindungen liegen zwischen denen der isoelektronischen 4d-4d- und 5d-5d-Bindungen.

Die anders als bei den homonuclearen Analoga deutlich unterschiedlichen ³¹P-NMR-Verschiebungen von [MoWCl₄(PMe₃)₄] und [MoWCl₄(μ-Cl)₂(PP)₄] (Tabelle 3, Einträge 11, 12) lassen sich qualitativ mit dem partiell ionischen Charakter des ¹(δ²)-Grundzustandes erklären,^[75]

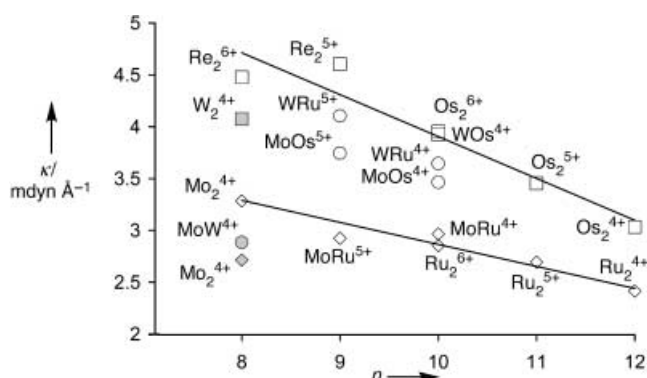


Abbildung 3. Korrelation zwischen der Zahl der d-Elektronen n und der Kraftkonstanten κ für 4d-4d- (\diamond), 5d-5d- (\square) und 4d-5d-Metall-Metall-Bindungen (\circ) in Porphyrin-stabilisierten Dimetallrumpfen. Die Linien entsprechen den Angelenken nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die Kraftkonstanten einer jeweiligen Verbindungsserie. Die gefüllten Punkte markieren Kraftkonstanten, die systematisch unterschätzt sein könnten.^[72]

der zu einer polaren δ -Mo-W δ^+ -Bindung in einem nicht-zentrosymmetrischen Mo-W-Rumpf führt. Angesichts der Tatsache, dass die magnetischen Anisotropien der N=O- und C=O-Bindungen wesentlich größer sind als die der C=C-Bindungen, ist es interessant, dass die Anisotropien der Quadrupolbindungen (die die größten bekannten Anisotropien überhaupt aufweisen) monoton von Mo₂ zu W₂ steigen (Tabelle 3, Eintrag 13).^[35]

Die komplexe Mannigfaltigkeit der δ -Orbitale einer (d-d)⁸-Übergangsmetall-Übergangsmetall-Bindung (Abbildung 4) ist für den Mo₂⁴⁺-Rumpf bemerkenswert gut erforscht.^[12, 75, 76] Für den heteronuclearen Fall ist lediglich die Größe einer ¹(δ^2)-¹($\delta\delta^*$)-Lücke bekannt (aus UV/Vis-Spektren von [MoWCl₄(PR₃)₄]-Verbindungen.^[35] Tabelle 3, Eintrag 14) sowie die untere Grenze der ¹(δ^2)-¹(d_{xy}d_{xy})-Energiedifferenz (δ -Barriere).^[77, 78] Die δ -Barriere sowie die (teilweise gegen-

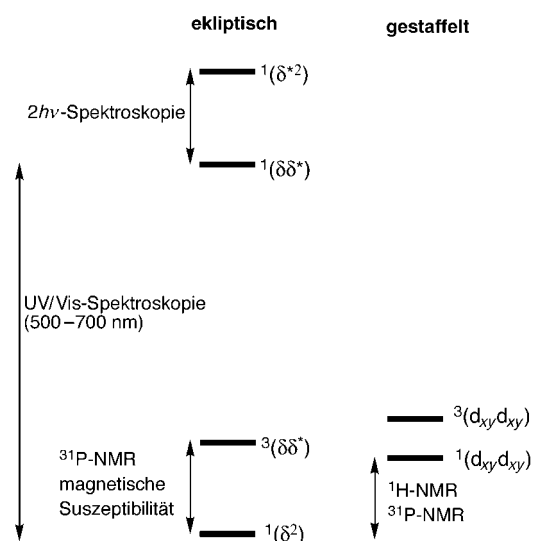


Abbildung 4. Qualitatives Diagramm der δ -Mannigfaltigkeit in einem (d-d)⁸-Dimetallrumpf; die Ionenzustände im gestaffelten Konformer sind nicht gezeigt. Angegeben sind experimentelle Methoden, die zur Untersuchung bestimmter Übergänge angewendet werden.

läufige) Differenz der nichtkovalenten Ligand-Ligand-Wechselwirkungen der ekliptischen und gestaffelten Konformationen eines unverbrückten $(ML_4)_2$ -Komplexes tragen maßgeblich für die Rotationsbarriere um die Vierfachbindung bei. Diese wurde für $[MoW(toep)_2]$ durch temperaturabhängige 1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Das 1H -NMR-Spektrum eines Metall-Metall-verknüpften Bisporphyrins ist temperaturabhängig, wenn mindestens einer der Makrocyclen eine niedrigere Symmetrie als Vierfachsymmetrie aufweist und eine Gruppe mit hinreichender magnetischer Anisotropie enthält, um die 1H -Verschiebungen des zweiten Porphyrins zu beeinflussen (Abbildung 5).^[79] Den Wert für die Rotationsbarriere erhält man mit Standardmethoden der

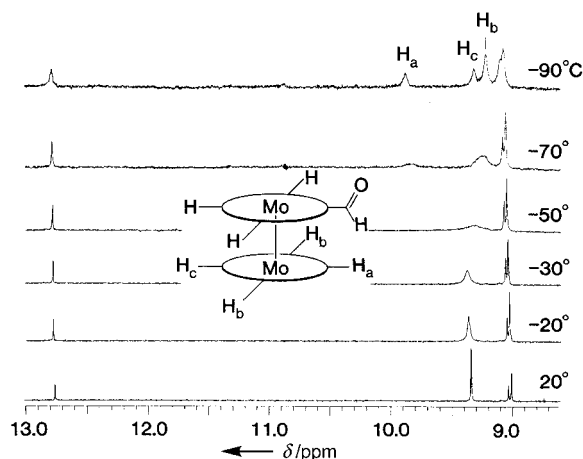


Abbildung 5. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren (300 MHz) von $[(\text{oep})\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}(\text{oep-CHO})]$. Übernommen aus Lit. [79] (Copyright: The National Academy of Sciences, USA).

dynamischen NMR-Spektroskopie. Der Durchschnittswert von $10.2(5) \text{ kcal mol}^{-1}$ für unterschiedliche $[\text{Mo}_2(\text{por})_2]$ -Dimeren^[46, 79] ähnelt auffallend der aus magnetischen Studien erhaltenen Höhe der δ -Barriere der Mo^4Mo -Bindung von $10.3(5) \text{ kcal mol}^{-1}$.^[78] Allerdings unterscheiden sich die Rotationsbarrieren in der $[\text{MM}'(\text{toep})_2]$ -Reihe ($\text{M}, \text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$) so wenig (Tabelle 3, Eintrag 15), dass jeglicher Trend in der Höhe der δ -Barrieren durch die von Mo_2^{4+} nach W_2^{4+} abnehmende nichtkovalente Wechselwirkung verwaschen wird.

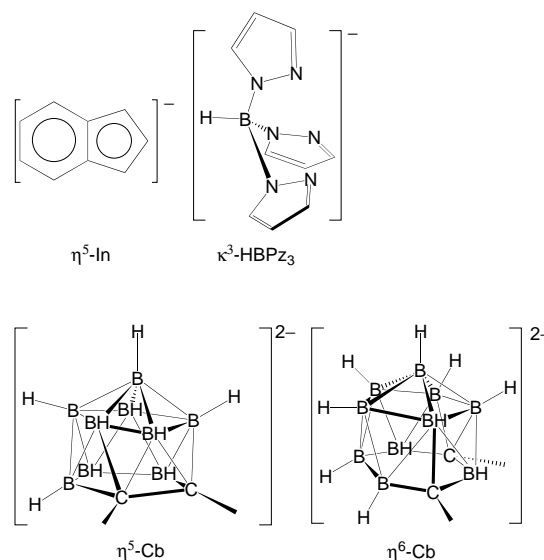
Die Techniken, die zur Bestimmung der ${}^1(\delta^2)^{-3}(\delta\delta^*)$ - und ${}^1(\delta\delta^*)^{-1}(\delta^{\ast 2})$ -Lücken (Abbildung 4) in Mo_2^{4+} -Derivaten verwendet wurden, sollten auch für heterodinucleare Verbindungen anwendbar sein, wurden hier aber bislang nicht eingesetzt. Die Diradikal- ${}^1(\delta^2)^{-3}(\delta\delta^*)$ -Lücke (und die δ -Barriere) wurde mit temperaturabhängiger ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie an einer Serie von $[\text{Mo}_2\text{X}_4(\text{PP})_2]$ -Dimeren ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) abgeschätzt. In diesen Komplexen induzieren die verbrückenden Phosphane PP einen Torsionswinkel χ , der zwischen 0° in $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{dmpm})_2]$ und 69° in $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{dppp})_2]$ variiert (Schema 1).^[77, 78] Wenn sich der Torsionswinkel dem Wert $\chi = 45^\circ$ nähert, wird die ${}^1(\delta^2)^{-3}(\delta\delta^*)$ -Lücke kleiner, sodass das temperaturabhängige ${}^1(\delta^2)^{-3}(\delta\delta^*)$ -Spingleichgewicht paramagnetische Verschiebungen in den ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen induziert. Die Größe der ${}^1(\delta^2)^{-3}(\delta\delta^*)$ -Lücke wird

für jeden Winkel χ mit einem Kontakt-Verschiebungs-Modell abgeschätzt. Die Extrapolation der so erhaltenen Werte auf $\chi = 0^\circ$ und $\chi = 45^\circ$ ergibt die $^1(\delta^2)-^3(\delta\delta^*)$ - bzw. $^1(d_{xy}d_{xy})-^3(d_{xy}d_{xy})$ -Lücke. Die Differenz der beiden Werte ist eine gute Näherung für die Höhe der δ -Barriere. Selbst bei einem Torsionswinkel von 45° , bei dem die $d_{xy}-d_{xy}$ -Überlappung aufgehoben ist, liegt $^1(d_{xy}d_{xy})$ aufgrund von Konfigurationswechselwirkungen niedriger als $^3(d_{xy}d_{xy})$.^[80] Um die Methode auf heterodinucleare Metall-Metall-Bindungen auszudehnen, müsste eine Serie von z. B. MoW^{4+} -Derivaten mit variablem χ ausgehend von $[\text{MoWCl}_4(\text{PMe}_3)_4]$ unter Anwendung des gut entwickelten Phosphan-Substitutionsprotokolls hergestellt werden.^[35, 36]

Die ionischen Zustände des Mo_2^{4+} -Rumpfes $^1(\delta^2)$ und $^1(\delta\delta^*)$ wurden mit Zweiphotonenspektroskopie untersucht (Abbildung 4).^[76] Die induzierte Fluoreszenz des $^1(\delta\delta^*)$ -Zustandes wurde nach $^1(\delta^2 \rightarrow \delta^2)$ -Zweiphotonenanregung und anschließendem schnellen strahlungslosen Zerfall in den $^1(\delta\delta^*)$ -Zustand beobachtet. Die $^1(\delta\delta^*)-^1(\delta^2)$ -Lücke von 4800 cm^{-1} , die aus der Differenz der Übergangsmaxima der $^1(\delta^2 \rightarrow \delta\delta^*)$ - und $^1(\delta^2 \rightarrow \delta^2)$ -Übergänge abgeschätzt wurde, ähnelt der aus temperaturabhängigen ^{31}P -NMR-Messungen erhaltenen $^1(\delta^2)-^3(\delta\delta^*)$ -Lücke von 4840 cm^{-1} .

Die Differenz der Elektronenenergien von einfach besetzten δ - und δ^* -Orbitalen (ΔW), die die Stärke der δ -Wechselwirkung kennzeichnet, ist durch die Frequenz des $^2(\delta \rightarrow \delta^*)$ -Übergangs in den optischen Absorptionsspektren der zweikernigen (d-d)⁷⁹-Komplexe gegeben. Solche Kom-

plexe sollten durch die Einelektronenoxidation oder -reduktion der entsprechenden vierfach gebundenen heterodinuclearen Komplexe zugänglich sein. Leider ist die Anwendung von optischen Methoden bei Metalloporphyrinen wegen der starken Absorption der Porphyrinchromophore schwierig.



Schema 4. Ausgewählte mehrzählige Liganden, die zur Stabilisierung ungesättigter Heterodimetallrumpfe in Organometallkomplexen eingesetzt wurden.

Tabelle 4. Beispiele für heterodinucleare Übergangsmetallrumpfe, die durch π -acide Liganden stabilisiert sind.

Rumpf	$n(\text{Ve})$ ^[a]	Beispiel ^[b]	M-M'-Abstand [\AA] ^[c]		
			gezeigte Beispiele	ges. Analogon	Einfachbindung
ZrRh	30	$[\text{Cp}^*\text{Zr}(\mu\text{-OCH}_2\text{Ph}_2\text{P})_2\text{RhMe}_2]$ ^[86]	2.444(1)		3.08
CrMn	30	$[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Cr}(\mu\text{-CO})_2\text{Mn}(\text{Cp}^*)]$ ^[87]			
MoW	32	$[\text{Cp}(\text{PMe}_3)\text{Mo}(\mu\text{-CR})\text{W}(\text{CO})_2(\eta^6\text{-Cb})]$, ^[88] $[(\text{CO})(\eta^5\text{-In})\text{Mo}(\mu\text{-L})\text{W}(\text{CO})_2\text{Cb}]$ ($\text{L} = \text{PPh}_2$, ^[89] CR) ^[90]	2.702(1), 2.708(1), 2.657(2)		2.92
MoRu	32	$[\text{Cp}(\text{CO})\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ^[91]			
MoCo, ^[d] WCo	32	$[(\eta^6\text{-Cb})(\text{CO})_2\text{M}(\mu\text{-CR})\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)]$ ^[92]	2.540(1)		2.73
WCo	30	$[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{Co}(\mu\text{-CO})_3\text{WCP}]$ ^[93]	2.356		2.71
	32	$[\text{Cp}(\text{O}=\text{W}(\mu\text{-RC}=\text{COMe})(\mu\text{-PPh}_2)\text{Co}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{H})]$, $[\text{Cp}(\text{OH})\text{W}(\mu\text{-CR})(\mu\text{-PPh}_2)\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{H})]$, $[\text{CpW}(\mu\text{-CR})(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{Co}(\text{CO})_2]$ ^[96]	2.612(1)	2.758(1) ^[95]	2.90
MoRh, WRh ^[d,e]	30	$[\text{Cp}(\text{CO})\text{M}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]$ ^[94]	2.588(1)	2.9212(7)	2.84
WFe ^[e]	32	$[(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-L})\text{W}(\text{CO})_2\text{L}']$ ($\text{L}' = \text{Cp}$, $\text{L} = \text{C}(\text{CO})(\text{SiPh}_3)$, ^[97] CR ; $\text{L}' = \text{pz}_3\text{BH}$, $\text{L} = \text{PPh}_2$, CR), $[(\text{CO})_2\text{Fe}(\mu\text{-CR})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dmpm})\text{W}(\text{pz}_3\text{BH})]$ ^[95, 98]	2.516(1)–2.658(2)		2.79
WRu ^[e,f]	30	$[(\eta^5\text{-EtMe}_4\text{C}_5)\text{W}(\mu\text{-CO})_3\text{Ru}(\text{Cp}^*)]$ ^[99]	2.410(1)		2.90
WRh	30	$[\text{CpLW}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{L} = \text{CO}$, C_2H_4) ^[98]	2.587(1)		2.82
	32	$[(\eta^5\text{-Cb})(\text{CO})\text{W}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CR})\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]$ ^[100]	2.681(1), 2.662(2)	2.796(1) ^[101]	2.82
WIr ^[e]	32	$[(\eta^5\text{-Cb})(\text{CO})_2\text{W}(\mu\text{-CR})\text{IrP}_2]$ ($\text{P} = \text{einzähliges Phosphan}$) ^[102]	2.590(1)	2.876(1) ^[103]	2.83
WPt ^[e]	28	$[(\eta^5\text{-CbR})\text{W}(\mu\text{-CO})_2\text{Pt}(\text{PET}_3)_2]$ ^[102]	2.602(1)	2.843(2)	2.78
	30	$[\text{Cp}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{W}(\mu\text{-CO})_2\text{Pt}(\text{PET}_3)_2]^+$ ^[104]	2.602(1)	2.795(1)	
MnFe	30	$[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})_3\text{Mn}(\text{Cp}^*)]$ ^[87]			
MnRh	30	$[\text{PPh}_3(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]$ ^[94]			
FeCo, FeRh, FeIr	32	$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Fe}(\mu\text{-CO})_2\text{MCp}^*]$ ^[105]			
ReRh, ReIr ^[d]	32	$[(\text{PCy}_2)_2\text{Re}(\mu\text{-PCy}_2)_2\text{ML}_2]$ ($\text{L} = 1/2, 1,5\text{-cod}$, PMe_3) ^[106]	2.6573(5)		2.92
ReRh	30	$[\text{CpHRe}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]$ ^[106]	ca. 2.54		2.90
CoRh	32	$[\text{Cp}^*\text{Co}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-L})\text{Rh}(\text{Cp}^*)]$ ($\text{L} = \text{CO}$, CH_2) ^[107]	2.4040(5)		2.60
CoIr	32	$[\text{LCo}(\mu\text{-CO})_2\text{IrL}']$ ($\text{L}, \text{L}' = \text{Cp}$, Cp^*) ^[108]	2.45(2)	2.624(1)	2.66
RhIr	32	$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2\text{IrCp}^*]$ ^[108]			

[a] Zahl der Valenzelektronen im M-M'-Rumpf; $n = 34$ entspricht einem elektronisch gesättigten zweikernigen Organometallkomplex mit einer M-M'-Einfachbindung, wenn beide Metallzentren die 18-Elektronenregel erfüllen. [b] $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5^-$, $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}^-$, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5^-$, $\text{R} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$; siehe Schema 4 für die Strukturen von In, HBPz₃ und Cb. [c] Mit „gesättigten Analoga“ sind Komplexe gemeint, die sich von den entsprechenden ungesättigten Verbindung durch Ligandenaddition ableiten. Unter „Einfachbindungen“ sind gemittelte M-M'-Abstände von sämtlichen in der Cambridge Crystallographic Structural Database (CCSD) hinterlegten infrage kommenden Verbindungen aufgeführt, die nominell M-M'-Einfachbindungen enthalten (Stand: Oktober 2001). [d] Fettgedruckte MM'-Rumpfe wurden kristallographisch charakterisiert. [e] Siehe Lit. [102] für weitere Beispiele. [f] Siehe Lit. [109] für weitere Beispiele.

2.4. Reaktivität

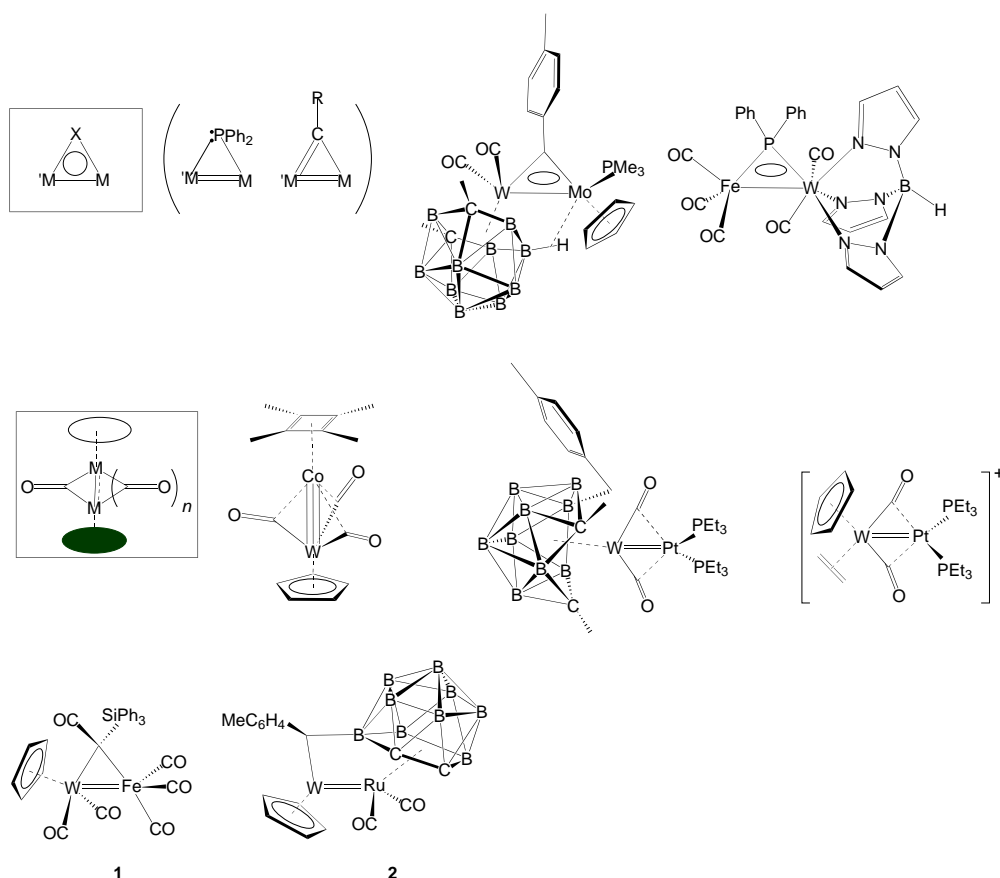
Die Reaktivität heterodinuclearer Komplexe ist wenig erforscht worden, und wiederum finden sich die meisten verfügbaren Daten für Metalle der 6. Gruppe. Bezüglich ihrer Affinität für oxidative und nucleophile Additionen liegen die MoW^{4+} - und MoCr^{4+} -Rümpfe offenbar zwischen den weniger reaktiven Mo_2^{4+} - und den reaktiveren Cr_2^{4+} - und W_2^{4+} -Spezies. Beispielsweise werden Mo_2^{4+} - und MoW^{4+} -Rümpfe im Unterschied zum analogen W_2^{4+} -Rumpf nicht durch Essigsäure oxidiert. Ebenfalls bemerkenswert ist die leichte Spaltung der $\text{Cr}^{\text{IV}}\text{-Mo}$ -Bindung durch Cl^- ^[81] oder Acetonitril^[28] (in saurem Medium), die unter Bildung von einkernigen Cr-Verbindungen und Mo_2 -Dimeren verläuft. $[\text{MWCl}_4\text{P}_4]$ lässt sich im Unterschied zum analogen Mo_2 -Komplex mit CH_2Cl_2 oxidieren (zu $[\text{MWCl}_6\text{P}_4]$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{P} = \text{ein- oder zweizählige Phosphane}$),^[19] und die oxidative Addition von HCl an den MoW^{4+} - und W_2^{4+} -Rumpf verläuft bei deutlich milderen Bedingungen als die Addition an den Mo_2^{4+} -Rumpf.^[20, 82]

Die niedrige Affinität des Cr^{II} -Metallzentrums in $[\text{CrMo}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]$ für die Anlagerung axialer Liganden kontrastiert drastisch mit der hohen Affinität in $[\text{Cr}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]$, das ohne axiale Liganden oder eine starke intermolekulare Assoziation über Carbonylsauerstoffatome in kondensierter Phase instabil ist.^[10] Diese Beobachtung wurde mit der stärkeren Kovalenz der Mo-Cr -Bindung (siehe Abschnitt 2.1)

erklärt.^[51] Die Synthese des heteroleptischen heterodinuclearen Komplexes $[(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2\text{MoWCl}_2(\text{PMePh}_2)_2]$ ausgehend von $[\text{MoWCl}_4(\text{PMePh}_2)_4]$ gelingt dank der erwartungsgemäß höheren Labilität der Mo-gebundenen Phosphanliganden.^[34] Die Dimerisierung von MoW^{4+} -Einheiten schließlich ergibt zwei Mo_2W_2 -Isomere mit rechteckiger Rumpfstruktur im Verhältnis von etwa 1:1. Dies lässt den Schluss zu, dass keine Bevorzugung der Homo- gegenüber der Heterometallbindung vorliegt.^[83]

3. Elektronisch ungesättigte heterodinuclear Organometallverbindungen

Die Metall-Metall-Bindung eines durch π -acide Liganden wie CO stabilisierten Bimetallrumpfes wird stark von den Ligand-Metall-Wechselwirkungen beeinflusst.^[16] Dies führt nicht notwendigerweise dazu, dass Elektronendichte im unmittelbaren Bereich zwischen den beiden Metallzentren konzentriert wird. Die Kennzeichnung spezifischer Metall-Metall-MOs ist oft weder möglich noch nützlich, und die Angabe der Bindungsordnung beruht häufig auf der Annahme, mindestens ein Metallzentrum erfülle die 18-Elektronen-Regel. Mit Metallen, für die eine 18-Elektronen-Konfiguration nicht erforderlich ist (z.B. bei solchen der Gruppen 4, 5, 8 und 9) wird die Situation noch komplizierter. Wenngleich es strittig ist, ob die Metall-Metall-Wechselwir-



Schema 5. Beispiele für die Strukturen ungesättigter heterodinuclearer Organometalle, geordnet nach Strukturtyp. In den Carboran-Strukturen sind nur die B-gebundenen H-Atome gezeigt, die an agostischen Wechselwirkungen beteiligt sind.

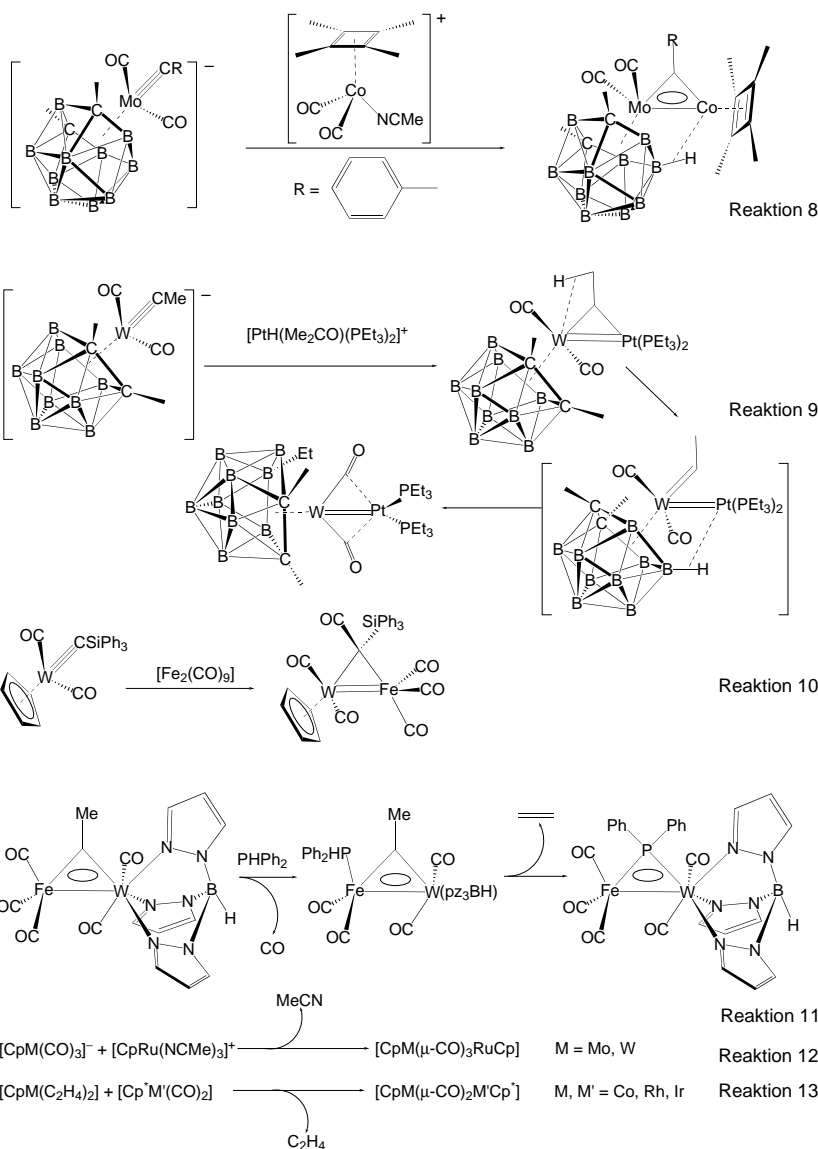
kungen in elektronisch ungesättigten zweikernigen Organometallkomplexen (z. B. denen mit 32 oder weniger Valenzelektronen) als Metall-Metall-Mehrfachbindungen aufgefasst werden sollten,^[16, 84] weisen solche Komplexe Strukturen und Reaktivitäten auf, die denen zweikerniger Komplexe mit Liganden vom Werner-Typ ähneln.

Das starke Interesse an Heterodimetallkomplexen^[14, 85] ist im Wesentlichen auf die Möglichkeit einer Dimetall-gestützten Substrataktivierung zurückzuführen, wobei insbesondere die Dissymmetrie der Heterometallrumpfe attraktive Ansätze liefert. Die elektronisch ungesättigten Komplexe weisen hierbei den besonderen Vorteil auf, dass die reaktiven Zentren bereits vorgebildet sind und nicht erst durch Liganden-dissoziation oder Dimerenspaltung erzeugt werden müssen. Solche Komplexe wurden auch als Vorstufen für Mischmetall-Cluster^[85] und als Modelle für Materialien mit starken Metall-Träger-Wechselwirkungen untersucht.

Elektronisch ungesättigte heterodinucleare Organometallkomplexe sind für fast alle Übergangsmetalle bekannt (Tabelle 4) und deutlich zahlreicher als ihre gesättigten Pendanten ohne π -acide Liganden.^[86–109] Wenngleich die Koordinationsumgebung aus unterschiedlichsten Donoren zusammengesetzt sein kann, enthalten die meisten Komplexe als gemeinsames Merkmal mindestens einen vielzähligen (oder chelatisierenden) Liganden (Schema 4). Solche Liganden stabilisieren den ungesättigten Metallrumpf aus sterischen Gründen gegen nucleophile Angriffe oder Oligomerisierungen.^[110]

Die häufigsten Strukturen basieren auf einem dreikernigen Motiv, das aus einer Alkyldin- oder Phosphid-verbrückten Metall-Metall-Bindung resultiert oder auf einem $[\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_x]$ -Motiv,^[16] wobei Heterodimere oft nur ein Cp-Derivat als Ligand enthalten (Schema 5, eingerahmt). Beispiele für andere, weniger häufige Strukturen sind die Komplexe **1** und **2**.

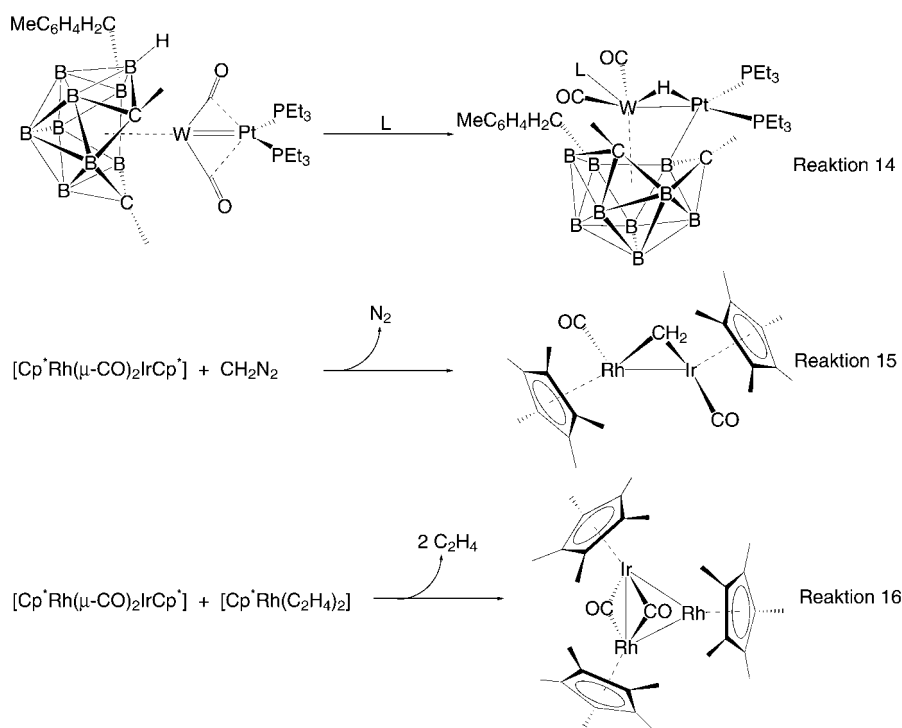
Die Komplexe vom Dimetallacyclopropen-Typ, deren Synthese und Chemie von Stone und Mitarbeitern entwickelt wurde,^[102] lassen sich durch Addition von Metallalkylidinen an einkernige Komplexe mit labilen Liganden erhalten, wobei gelegentlich ein weiterer Syntheseschritt daran anschließt (Schema 6, Reaktion 8–10). In manchen Fällen können μ -Alkyldinkomplexe in analoge μ -Phosphidkomplexe überführt werden (Reaktion 11). Weitere Synthesen umfassen Reaktionen von $\text{LM}(\text{CO})_x^-$ -Anionen (L ist einer der Liganden in Schema 4) mit labilen kationischen Komplexen und die Rekombination von ungesättigten, in situ erzeugten einkernigen Fragmenten (Reaktion 12, 13).



Schema 6. Beispiele für Synthesen ungesättigter heterodinuclearer Organometallkomplexe. In den Carboran-Strukturen sind nur die B-gebundenen H-Atome gezeigt, die an agostischen Wechselwirkungen beteiligt sind.

Die Metall-Metall-Abstände in ungesättigten Organometallkomplexen sind auffallend kleiner als in strukturverwandten gesättigten MM' -Rümpfen (Tabelle 4). Diese tragen zwar oft zusätzliche Liganden, die zu ungünstigen nichtkovalenten Wechselwirkungen um das Metallzentrum verstärkt beitragen, allerdings ist das Ausmaß der Bindungsverlängerung deutlich größer als man ausschließlich aufgrund der dichten Ligandenhülle erwarten würde. Dies deutet darauf hin, dass die elektronische Sättigung zu einer Besetzung von $\text{M-M}'$ -MOs mit antibindendem Charakter führt.^[16]

Die Reaktivität ungesättigter heterodinuclearer Organometalle (Schema 7) lässt sich oft mit dem Vorliegen von mehrfach gebundenen MM' -Rümpfen erklären. Häufig sind solche Komplexe unreaktiv gegenüber Substraten, auch wenn diese mit analogen einkernigen Metallzentren, die die Hälfte der Valenzelektronen der zweikernigen Rümpfe enthalten, leicht reagieren. Beispielsweise reagieren weder $[\text{CpHRe-}$



Schema 7. Beispiele für Reaktionen ungesättigter heterodinuclearer Organometallkomplexe. In der Carboran-Struktur ist nur die B-H-Gruppe gezeigt, die an Pt koordiniert.

$(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]$ (30 Elektronen) noch $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (32 Elektronen) mit Wasserstoff,^[91, 106] wohingegen einkernige 16-Elektronen-Rh- und -Ru-Zentren bereitwillig H_2 addieren. Dagegen induziert in bestimmten Carboran-stabilisierten Dimetallkomplexen die Koordination eines exogenen Liganden an eines der Metallzentren eine intramolekulare B-H-Aktivierung am anderen Zentrum (Reaktion 14, Schema 7). Darüber hinaus addieren Liganden wie SO_2 , CH_2 (aus CH_2N_2) und mit CH_2 isolobale Metallfragmente wie RhCp^* leicht an M-M'-Bindungen (Reaktion 15, 16).

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Stabilisierung von Heterodimetallrümpfen durch Liganden vom Werner-Typ liefert Komplexe, in denen die Metall-Metall-Bindung nur unwesentlich durch die Liganden gestört wird. Damit ergibt sich die Möglichkeit, die grundlegenden Prinzipien der Metall-Metall-Bindung zu erforschen und neue Typen von chemischen Bindungen zu entdecken. Interessant ist die Frage nach den Ursachen für die „Invertierung“ der Grundzustandskonfiguration der aus Metallen der Gruppen 6 und 8 aufgebauten Heterodimetallrümpfe (z.B. hat MoRu^{4+} die Konfiguration $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*2}$ gegenüber $\sigma^2\pi^4(\delta^{nb})^4$ bei isoelektronischen und isostrukturellen Ru_2^{6+} -Derivaten). Systematische Studien zur Mannigfaltigkeit der δ -MOs in MoW^{4+} -Rümpfen, die durch synthetische und physikalische Techniken zugänglich sind, könnten interessante Unterschiede zu der gut untersuchten Mannigfaltigkeit der Mo_2^{4+} - δ -MOs zutage fördern. Fehlende präparative Methoden bilden allerdings nach wie vor das größte Hindernis für

systematische Untersuchungen von Mehrfachbindungen zwischen unterschiedlichen Übergangsmetallen. Bei den meisten Übergangsmetallen kommt als Synthesemethode lediglich die Hochvakuumpyrolyse aus dem Festzustand infrage. Allerdings ist außerhalb der Gruppe 6 mit Ausnahme von $[\text{Ti}(\mu\text{-OCMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Rh}]$ keine Heterodimetallverbindung ohne Porphyrinumgebung bekannt.

Die Metall-Metall-Bindung in ungesättigten zweikernigen Organometallen ist aufgrund von π -Acceptorligand-Metall-Wechselwirkungen deutlich abgeschwächt. Diese Komplexe sind einfach zugänglich und umfassen Paare fast aller Übergangsmetalle. Sie bilden damit einen umfangreichen Pool von Verbindungen, der zur Suche nach neuen Reaktionsmustern genutzt werden kann. Die Komplexe sind potenzielle Katalysatoren, wobei eines der Metallzentren als Reservoir von reduzierenden Äquivalenten für Multi-elektronenprozesse, z.B. für die Aktivierung kleiner Moleküle, dienen kann.^[111] Es gibt eine Reihe von Prozessen, die eine unvernünftig starke Änderung der

Oxidationszahl eines einkernigen Katalysators erfordern würden, und aus diesem Grund eher nicht katalytisch verlaufen. Für die Synthese von mehrkernigen Mischmetallclustern schließlich sollten ungesättigte Heterodimetallkomplexe als nützliche Vorstufen infrage kommen.

J.P.C. dankt seinen im Literaturteil zitierten Mitarbeitern, die einen unschätzbaren Beitrag zu den Untersuchungen von Metall-Metall-Mehrfachbindungen geleistet haben. Wir danken der NSF (J.P.C.) und dem Stanford Graduate Fellowship (R.B.) für finanzielle Unterstützung und Marina Boulan (St. Petersburg, Russland) für den Entwurf des Vortitels. Die Darstellung der Überlappungsfunktionen auf dem Vortitel wurde den Abbildungen 2 und 3 in Lit. [112] entnommen.

Eingegangen am 23. November 2001,
veränderte Fassung am 17. April 2002 [A504]

- [1] E. Peligot, *C. R. Acad. Sci.* **1844**, 19, 609.
- [2] Dies ist unseres Wissens die erste explizite Erwähnung einer Metall-Metall-Bindung in der Literatur. B. N. Figgis, R. L. Martin, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3837.
- [3] 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.
- [4] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, 4, 334.
- [5] Auch Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen wurden ausführlich untersucht.^[6,7] Nur wenige Heterodimetallkomplexe mit Mehrfachbindungen zwischen Metallen der Gruppen 13–16 und zwischen einem Hauptgruppen- und einem Übergangsmetall sind beschrieben.^[6, 8, 9] Die Existenz von Hauptgruppenmetall-Übergangsmetall-Mehrfachbindungen ist allerdings nicht gesichert.
- [6] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463.
- [7] P. J. Brothers, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 1.

- [8] Zum Problem der Bindungsmultiplizitäten von heteronuclearen Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen siehe: A. F. Downs, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 189, 59.
- [9] Zu Verbindungen, die möglicherweise Ni-Ga- und Fe-Ga-Mehrfachbindungen enthalten, siehe: J. P. Maher, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A* **2000**, 96, 45.
- [10] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, 2nd ed., Clarendon, Oxford, **1993**.
- [11] Übersichten: a) Lit. [12] (optische Spektroskopie); b) Lit. [13] (Mo- und W-FSBO-Komplexe); c) Lit. [14] („Early-Late“-Übergangselemente); d) M. A. S. Aquino, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 170, 141; M. C. Barral, R. Jimenez-Aparicio, L. Jose, E. C. Royer, F. A. Urbanos, *An. Quim. Int. Ed.* **1997**, 93, 277 (R-Ru- und O-Os-Mehrfachbindungen); e) T. E. Concolino, J. L. Eglin, *J. Cluster Sci.* **1997**, 8, 461; H. Sloan, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A* **1999**, 95, 129 (Synthese und Reaktivität von mehrfachgebundenen Dimeren der Gruppen 6 und 7); siehe auch: f) F. A. Cotton, J. Gu, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3741; g) R. Stranger, A. Turner, C. D. Delfs, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4093, zit. Lit. (Rechenverfahren); h) M. Tayebani, K. Feghali, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, L. K. Thompson, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3659, zit. Lit. (Nb=Nb).
- [12] V. M. Miskowski, M. D. Hopkins, J. R. Winkler, H. B. Gray in *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, Vol. II (Hrsg.: E. I. Solomon, A. B. P. Lever), Wiley, New York, **1999**, S. 343–402.
- [13] H.-B. Kraatz, P. M. Boorman, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 35.
- [14] L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2768; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2658.
- [15] M. D. Morse, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 1049.
- [16] M. J. Winter, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, 29, 101.
- [17] M. Vitale, M. E. Archer, B. E. Bursten, *Chem. Commun.* **1998**, 179, zit. Lit.
- [18] F. A. Cotton, J. L. Eglin, C. A. James, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 687.
- [19] F. A. Cotton, J. L. Eglin, C. A. James, R. L. Luck, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5308.
- [20] F. A. Cotton, C. A. James, R. L. Luck, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4370.
- [21] V. Katovic, J. L. Templeton, R. J. Hoxmeier, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5300.
- [22] V. Katovic, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1268.
- [23] L. M. Slaughter, P. T. Wolczanski, *Chem. Commun.* **1997**, 2109.
- [24] J. P. Collman, H. J. Arnold, J. P. Fitzgerald, K. J. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9309.
- [25] J. P. Collman, J. M. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 166.
- [26] J. P. Collman, S. T. Harford, S. Franzen, A. P. Shreve, W. H. Woodruff, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2093.
- [27] J. P. Collman, S. T. Harford, S. Franzen, J.-C. Marchon, P. Maldivi, A. P. Shreve, W. H. Woodruff, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2085.
- [28] C. D. Garner, R. G. Senior, T. J. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3526.
- [29] J. C. Menezes, C. C. Romao, *Polyhedron* **1990**, 9, 1237.
- [30] B. E. Bursten, F. A. Cotton, A. H. Cowley, B. E. Hanson, M. Lattman, G. G. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6244.
- [31] F. A. Cotton, B. E. Hanson, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3237.
- [32] V. Katovic, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5586.
- [33] R. L. Luck, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7978.
- [34] R. L. Luck, R. H. Morris, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2422.
- [35] F. A. Cotton, J. L. Eglin, C. A. James, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 681.
- [36] F. A. Cotton, K. R. Dunbar, B. Hong, C. A. James, J. H. Matonic, J. L. C. Thomas, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5183.
- [37] J. P. Collman, S. T. Harford, S. Franzen, T. A. Eberspacher, R. K. Shoemaker, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1456.
- [38] J. P. Collman, R. Boulatov, G. B. Jameson, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1271.
- [39] K. A. Hall, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3289.
- [40] M. H. Chisholm, M. W. Extine, R. L. Kelly, W. C. Mills, C. A. Murillo, L. A. Rankel, W. W. Reichert, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1673.
- [41] M. S. Matson, R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2139.
- [42] a) S. Shaik, R. Hoffmann, C. R. Fisel, R. H. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4555; b) R. Poli, R. C. Torralba, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 212, 123.
- [43] R. Stranger, T. Lovell, J. E. McGrady, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5510.
- [44] R. Poli, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, 12, 285.
- [45] J. P. Collman, J. M. Garner, L. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8141.
- [46] J. P. Collman, H. J. Arnold, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 586.
- [47] V. M. Miskowski, H. B. Gray, *Top. Curr. Chem.* **1997**, 191, 41.
- [48] G. Janses, M. Schybart, B. Findeis, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7239.
- [49] M. B. Hall, *Polyhedron* **1987**, 6, 679.
- [50] Siehe z. B.: J. G. Angyan, M. Loos, I. Mayer, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5244.
- [51] R. Wiest, A. Strich, M. Benard, *New J. Chem.* **1991**, 15, 801.
- [52] A. Sierraalta, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 227, 557.
- [53] R. Wiest, M. Benard, *Theor. Chim. Acta* **1984**, 66, 65.
- [54] F. A. Cotton, J. G. Norman, B. R. Stults, T. R. Webb, *J. Coord. Chem.* **1976**, 5, 217.
- [55] J. E. McGrady, T. Lovell, R. Stranger, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3242.
- [56] Es war bisher nicht möglich, die Synthese bei 3d-Metallen anzuwenden. Dies liegt u. a. daran, dass Brückenliganden eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung von 3d-3d-Mehrfachbindungen spielen.^[10]
- [57] R. H. Morris, *Polyhedron* **1987**, 6, 793.
- [58] Zu Anwendungen dieser Methoden für die Synthese von heterodinuclearen Organometallen siehe: R. D. Adams in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: E. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, London, **1995**, S. 1–23.
- [59] L. M. Slaughter, Ph.D. Thesis, Cornell University, Ithaca (USA), **2000**.
- [60] R. T. Carlin, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 280.
- [61] F. A. Cotton, C. A. James, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5298.
- [62] Die Cr-Mo-Bindung in $[\text{CrMo}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2]$ (2.050(1) Å) wird oft als besonders kurz bezeichnet (z. B. in Lit. [57]), weil sie kürzer ist als die entsprechenden homonuclearen Bindungen in $[\text{Cr}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2.362(2) Å)^[68] und $[\text{Mo}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]$ (2.0934(8) Å).^[10] Ein Vergleich dieser Komplexe führt jedoch wegen der Verlängerung der Cr-Cr-Bindung aufgrund der axialen Liganden in die Irre. Zieht man den Cr-Cr-Abstand^[69] von 1.966(4) Å im gasförmigen Komplex $[\text{Cr}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]$ heran, der nicht durch Wechselwirkungen axialer Donorliganden gestört ist, so steigt der Metall-Metall-Abstand innerhalb der Reihe Cr_2 , CrMo , Mo_2 monoton an (Tabelle 3, Eintrag 2). Zwar unterscheiden sich die Besetzungen der angeregten Zustände von $[\text{Cr}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]$ in der Gasphase und im Festkörper, der kristallographisch bestimmte kurze Cr-Cr-Abstand in $[\text{Cr}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}[2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2])_4]$ (1.9662(5) Å) weist aber darauf hin, dass ein solcher Vergleich legitim ist.^[70]
- [63] F. A. Cotton, B. A. Frenz, E. Pedersen, T. R. Webb, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 391.
- [64] M. H. Chisholm, H. T. Chiu, J. C. Huffman, *Polyhedron* **1986**, 5, 1377.
- [65] K. R. Dunbar, L. E. Pence, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 23.
- [66] F. A. Cotton, L. R. Falvello, G. N. Mott, R. R. Schrock, L. G. Sturgesoff, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2621.
- [67] C. D. Tait, J. M. Garner, J. P. Collman, A. P. Sattelberger, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9072.
- [68] F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, 27, 1664.
- [69] S. N. Ketkar, M. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 338.
- [70] F. A. Cotton, E. A. Hillard, C. A. Murillo, H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 416.
- [71] a) M. D. Hopkins, W. P. Schaefer, M. J. Bronikowski, W. H. Woodruff, V. M. Miskowski, R. F. Dallinger, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 408; b) K. D. John, V. M. Miskowski, M. A. Vance, R. F. Dallinger, L. C. Wang, S. J. Geib, M. D. Hopkins, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6858.
- [72] Der in Lit. [37] angegebene Wert für $\nu(\text{MoMo})$ ist wesentlich kleiner als der Wert, der zuvor für $[\text{Mo}_2(\text{oep})_2]$ erhalten wurde.^[67] Anhand der von Woodruff et al. angegebenen Formel^[73] scheint der größere Wert aufgrund der Übereinstimmung von berechneter (2.23 Å für $\kappa = 3.29 \text{ mdy}\text{\AA}^{-1}$) und experimenteller (2.24 Å)^[74] Mo-Mo-Bindungslänge vernünftiger. Es ist also möglich, dass die Kraftkonstanten aller drei Verbindungen (Mo_2^{4+} , MoW^{4+} , W_2^{4+}) systematisch unterschätzt sind.
- [73] V. M. Miskowski, R. F. Dallinger, G. G. Christoph, D. E. Morris, G. H. Spies, W. H. Woodruff, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2127.
- [74] C.-H. Yang, S. J. Dzigan, V. L. Goedken, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1313.

- [75] D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 209.
- [76] D. S. Engebretson, E. M. Graj, G. E. Leroi, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 868.
- [77] M. D. Hopkins, T. C. Zietlow, V. M. Miskowski, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 510.
- [78] F. A. Cotton, J. L. Eglin, B. Hong, C. A. James, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2104.
- [79] J. P. Collman, L. K. Woo, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1984**, 81, 259.
- [80] F. A. Cotton, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1074.
- [81] R. T. Henriques, E. Herdtweck, F. E. Kuhn, A. D. Lopes, J. Mink, C. C. Romao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1293.
- [82] A. P. Sattelberger, K. W. McLaughlin, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2880.
- [83] R. T. Carlin, R. E. McCarty, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3432.
- [84] J. P. Kenny, R. B. King, H. F. Schaefer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 900, zit. Lit.
- [85] E. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 10, Pergamon, London, **1995**.
- [86] G. S. Ferguson, P. T. Wolczanski, L. Parkanyi, M. C. Zonnevylle, *Organometallics* **1988**, 7, 1967.
- [87] W. A. Herrmann, C. E. Barnes, R. Serrano, B. Koumbouris, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 256, C30.
- [88] S. A. Brew, N. Carr, M. D. Mortimer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 811.
- [89] S. A. Brew, S. J. Dossett, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3709.
- [90] M. Green, J. A. K. Howard, A. P. James, A. N. M. Jelfs, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 81.
- [91] S. Sabo, B. Chaudret, D. Gervais, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 292, 411.
- [92] N. Carr, J. R. Fernandez, F. G. A. Stone, *Organometallics* **1991**, 10, 2718.
- [93] P. Haerter, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 812; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 839.
- [94] L. Carlton, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, P. M. Preston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1693.
- [95] J. A. Abae, L. W. Bateman, J. C. Jeffery, K. A. Mead, H. Razay, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2075.
- [96] E. A. E. E. Amin, J. C. Jeffery, T. M. Walters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 170.
- [97] J. C. Jeffery, M. A. Ruiz, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 231.
- [98] S. V. Hoskins, A. P. James, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1709.
- [99] S. F. Ameyor, H.-U. Hund, A. Salzer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 79.
- [100] M. Green, J. A. K. Howard, A. P. James, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 61.
- [101] J. C. Jeffery, C. Sambale, M. F. Schmidt, F. G. A. Stone, *Organometallics* **1982**, 1, 1597.
- [102] F. G. A. Stone, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 31, 53.
- [103] M. J. Breen, P. M. Shulman, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, W. C. Flutz, *Organometallics* **1984**, 3, 782.
- [104] M. R. Awang, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 165.
- [105] R. Hoerlein, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, C38.
- [106] R. T. Baker, J. C. Calabrese, T. E. Glassman, *Organometallics* **1988**, 7, 1889.
- [107] M. Green, D. R. Hankey, J. A. K. Howard, P. Louca, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 757.
- [108] R. Hoerlein, W. A. Herrmann, C. E. Barnes, C. Weber, C. Krueger, M. L. Ziegler, T. Zhan, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 321, 257.
- [109] S. Anderson, J. C. Jeffery, Y. Liao, D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, F. G. A. Stone, *Organometallics* **1997**, 16, 958.
- [110] Versuche, ungesättigte Metall-Metall-Rümpfe durch kleine Liganden wie CO zu stabilisieren, führten demgegenüber zu mehrkernigen Clustern.
- [111] Zur Anwendung eines zweikernigen Komplexes in einem ähnlichen Prozess, siehe: A. F. Heyduk, D. G. Nocera, *Science* **2001**, 293, 1639.
- [112] B. E. Bursten, F. A. Cotton, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1980**, 14, 180.