

Verbindungen mit Übergangsmetallhauptketten: frischer Wind für ein altes Thema

Jitendra K. Bera und Kim R. Dunbar*

1. Wozu eindimensionale Materialien?

Eindimensionale und „pseudo“-eindimensionale Materialien hatten ihrer ungewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften wegen schon seit langem fasziniert, allerdings gingen die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet während der vergangenen beiden Jahrzehnte stark zurück. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass eindimensionale Materialien mit den zunehmend ins Blickfeld geratenen Eigenschaften wie Hochtemperatursupraleitung und magnetische Ordnung gewöhnlich nicht in Verbindung gebracht werden. Wie bei wissenschaftlichen Trends so häufig, ist man inzwischen wieder am Ausgangspunkt angelangt, denn man hat erkannt, dass der Weg zu einer zukünftigen Nanotechnologie über die Erforschung von hoch anisotropen und niederdimensionalen Materialien führt. Der Grund für dieses neuerliche Interesse kann leicht genannt werden: Winzige Materieteilchen haben großenabhängige optische, magnetische und Leitereigenschaften. Hauptsächlich konzentriert sich die Nanowissenschaft derzeit auf die Untersuchung kleiner Domänen in Form von Quantenpunkten, Nanoröhren und elektronisch oder magnetisch bistabilen Molekülen.

Jahrzehnte bevor der Begriff „molekularer Draht“ gebräuchlich wurde erkannte man, dass gemischvalente Stapel aus organischen und anorganischen Molekülen ungewöhnliche elektronische Eigenschaften aufweisen. Ein generelles Ziel war seinerzeit die Herstellung „synthetischer Metalle“, aber auch über eine mögliche Stabilisierung des supraleitenden Zustands in niederdimensionalen Materialien dachte man nach. Diese Ideen beruhten im Wesentlichen auf der 1964 von Little^[1] postulierten Excitonentheorie der Supraleitfähigkeit und den von Heeger et al.^[2] 1973 beschriebenen supraleitenden Fluktuationen in dem 1D-Metall TTF-TCNQ (TTF = Tetrathiafulvalen, TCNQ = Tetracyanomethan). Nach Littles Theorie, die auf einer Excitonenkopplung basiert, kommen 1D-Systeme bestehend aus einer leitfähigen Hauptkette und photochemisch aktiven Seitenketten (Farbstoffmo-

lekülen) als mögliche supraleitende Materialien mit einer Übergangstemperatur T_c nahe der Raumtemperatur infrage. Mangels geeigneter chemischer Systeme wurde die Theorie nie experimentell überprüft und verschwand allmählich in der Versenkung.^[3] Neuere Arbeiten ließen das Interesse an Littles Excitonentheorie der Supraleitfähigkeit und generell an den Eigenschaften von 1D-Materialien wieder aufleben.^[4]

Zwischen 1960 und 1980 erschien eine beachtliche Zahl an Arbeiten über Synthese und Eigenschaften von Materialien, die miteinander wechselwirkende Metallionen innerhalb einer Hauptkette enthalten.^[5] Zu den umfangreichsten Materialklassen dieses Typs gehören die üblicherweise als Krogmann-Salze bezeichneten partiell oxidierten Tetracyanoplinate.^[6] Die quadratisch-planaren $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ionen bilden im Festkörper endlos ausgedehnte Stapel, deren Anordnung auf der Überlappungen der zur Molekülebene senkrechten d_{z^2} -Orbitale beruht. Die kleinen Pt \cdots Pt-Abstände führen zur Bildung von Bändern (Abbildung 1), und durch oxidative Dotierungen der Pt^{II}-Verbindungen werden nichtstöchiometrische, leitende Phasen erhalten. So weisen beispielsweise Salze der Zusammensetzung $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{X}_{0.3} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), in denen das Platin eine durchschnittliche Oxidationsstufe von ca. +2.3 einnimmt, metallischen Glanz sowie hohe Leitfähigkeiten auf. Diese Materialien waren die ersten synthetischen „Drähte“ aus anorganischen Molekülen. Eine weitere bemerkenswerte Klasse von Platinketten, aufgebaut aus alternierenden Kationen und Anionen des Typs $[\text{Pt}(\text{CNR})_4]^{2+}$ ($\text{R} = i\text{Pr}, c\text{-C}_{12}\text{H}_{23}, p\text{-(C}_2\text{H}_5\text{)}\text{C}_6\text{H}_4$) und $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, wurde kürzlich beschrieben. Diese Verbindungen werden hinsichtlich ihrer Eigenschaften als vapochrome Sensormaterialien untersucht.^[7]

2. Renaissance der 1D-Metall-Metall-Ketten

Thema dieses Highlights sind die kürzlich wieder in das Blickfeld gerückten 1D-Oligomere und 1D-Polymeren mit metallhaltigen Hauptketten. Eine Reihe von Forschungsgruppen widmet sich derzeit systematisch dem Design und den Eigenschaften von Verbindungen, die lineare Übergangsmetallatomketten enthalten. Zum Aufbau der Ketten werden im Wesentlichen zwei Ansätze verfolgt: 1) Anordnung der Metallatome zu linearen Mustern durch Verwendung eigens dafür hergestellter Liganden; auf diese Weise sind Oligomere

[*] Prof. Dr. K. R. Dunbar, Dr. J. K. Bera
 Department of Chemistry
 Texas A&M University
 P.O. Box 30012, College Station, TX 77842-3012 (USA)
 Fax: (+1) 979-845-7177
 E-mail: dunbar@mail.chem.tamu.edu

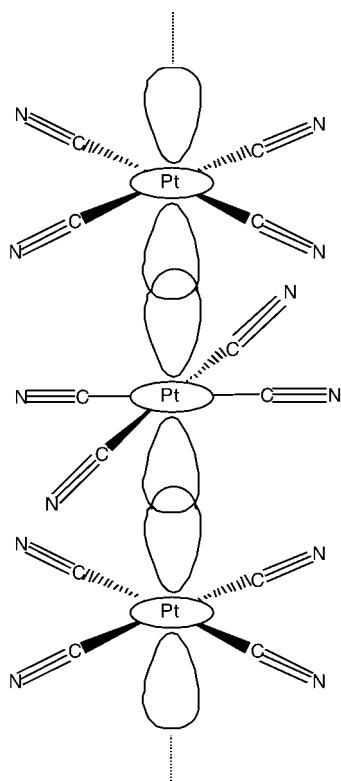


Abbildung 1. Stapel aus quadratisch-planaren $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{n-}$ -Komplexen mit überlappenden d_z²-Orbitalen.

mit einer vorab festgelegten Zahl an Metallionen zugänglich.
2) Verwendung von stabilen, zweikernigen Metall-Metall-Vorstufen als Baueinheiten für Polymerketten.

3. Oligomere mit ligandgestützten M-M-Wechselwirkungen

3.1. Polypyridylaminliganden

Eine Methode zum Stabilisieren von M_n^{m+} -Ketten ist das Annähern der Metallionen durch speziell entwickelte mehrzählige Liganden, deren Zahl und Orientierung der Donoratome die Zahl der Metallatome im Produkt festlegt. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Polypyridylaminliganden mit flexibler Hauptkette, mit denen die Isolierung von Metallketten mit drei bis neun Metallatomen gelang. Mit diesem Ansatz erhielten die Arbeitsgruppen um Cotton und Peng unabhängig voneinander eine Klasse dreikerniger Verbindungen des Typs $[M_3(\mu_3\text{-dpa})_4X_2]$ ($M = \text{Cu}$,^[8a] Ni ,^[8b] Cr ,^[8c] Ru ,^[8d] Rh ,^[8d] Co ,^[8e-g] dpa = *syn-syn*-Bis(α -pyridyl)amido; Abbildung 2). Interessanterweise treten bei den Tricobaltverbindungen feine Strukturunterschiede auf, sodass sowohl eine symmetrische (*s*; Co-Co-Abstand 2.3178(9) Å)^[8g] als auch eine unsymmetrische Spezies (*u*; Co-Co-Abstände 2.294(1) und 2.466(1) Å) isoliert werden konnte.^[9] Diese Ergebnisse führten zu neuerlichen Mutmaßungen hinsichtlich der Existenz von „Bindungslängenisomeren“. Neuere Arbeiten legten zwar detailliert dar,^[10] dass alle bis dahin postulierten Fälle von Bindungslängenisomerie durch kristallogra-

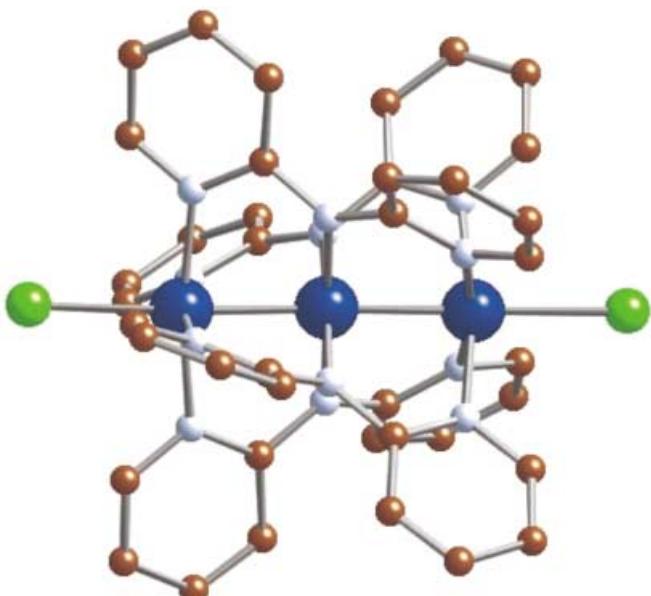


Abbildung 2. Struktur des Tricobaltmoleküls $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-dpa})_4\text{Cl}_2]$.

phische Artefakte zu erklären sind, im Fall der *s*- und *u*- $[\text{Co}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]$ -Verbindungen gibt es allerdings weder Zweifel an der Richtigkeit der chemischen Formel noch existieren Probleme aufgrund einer Fehlordnung. Unabhängig davon, ob diese Verbindungen nun tatsächlich als Bindungslängenisomere vorliegen oder nicht: Die Tatsache, dass sowohl eine symmetrische dreikernige Kette als auch eine zweikernige Co-Co-Einheit mit einem unabhängigen Co^{II}-„Anhängsel“ im Feststoff stabilisiert wird, ist ein wichtiges Beispiel dafür, wie die Kristallisierungsbedingungen die strukturellen Parameter eines einfachen Moleküls tiefgreifend beeinflussen können.^[9] Abgesehen von dieser Besonderheit sind auch die magnetischen Eigenschaften der Tricobaltverbindungen interessant, da sie Spin-Crossover-Verhalten aufweisen, das in Abhängigkeit von der Struktur im Feststoff variiert.^[11]

Der beschriebene Ansatz wurde weit über die Herstellung dreikerniger Verbindungen hinaus fortentwickelt. Beispielsweise konnten durch sequenzielles Einführen von Bindungsstellen am Liganden höherkernige Derivate wie lineare M_5 -Ketten ($M = \text{Ni}$,^[12a,b] Cr ,^[12c,d] Ligand: *N,N'*-Bis(α -pyridyl)-2,6-diaminopyridin oder Tripyridylamin ($H_2\text{tpda}$)), M_7 -Ketten ($M = \text{Ni}$,^[13a] Cr ,^[13b] Ligand: Tetrapyridyltriamin ($H_3\text{teptra}$); Abbildung 3) sowie M_9 -Ketten ($M = \text{Ni}$,^[13c] Ligand: Pentapyridyltetramin ($H_4\text{pepta}$) hergestellt werden.

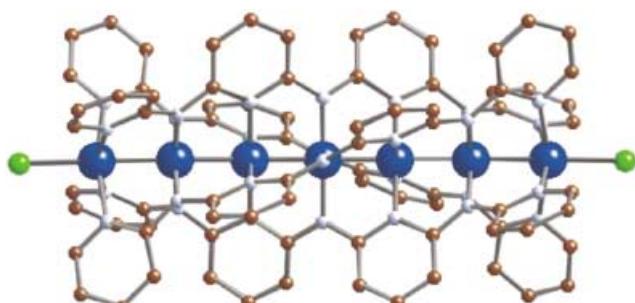


Abbildung 3. Struktur des Heptanickelmoleküls $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-teptra})_4\text{Cl}_2]$.

3.2. Olefinliganden

Ein neuer wichtiger Ansatz auf dem Gebiet der 1D-Metalldrähte ist die Verwendung ungesättigter Kohlenwasserstoffe zum Aufbau von Palladiumketten, die von einem „Mantel“ aus π -Elektronen umgeben sind.^[14] Murahashi und Kurosawa et al. berichteten, dass einkernige Pd⁰- und Pd^{II}-Vorstufen mit konjugierten Polyenen unter Bildung von linearen Pd-Pd-Ketten reagieren, die ausschließlich durch Olefinliganden stabilisiert sind. Sie isolierten „Sandwich-Ketten“ mit drei, vier und fünf Pd-Atomen. Eine Einkristallstrukturuntersuchung des Tetrapalladiummoleküls bestätigte die Beschreibung als Pd-Olefin-Kettenverbindung (Abbildung 4).^[14c]

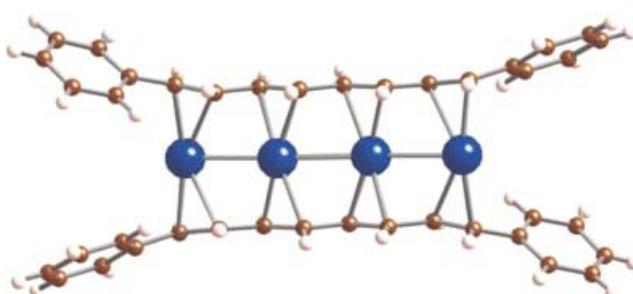


Abbildung 4. Struktur des Tetrapalladiumions $[Pd_4(dpot)_2]^{2+}$ ($dpot = all\text{-}trans\text{-}1,8\text{-Diphenyl-1,3,5,7-octatetraen}$).

Die „Pd-Olefin-Drähte“ sind aus mehreren Gründen von Interesse: Es sind die ersten Verbindungen mit Metall-Metall-Einheiten, die ausschließlich durch Metall-Kohlenstoff-Bindungen stabilisiert werden – ein bedeutsamer Beitrag zum Gebiet der metallorganischen Chemie.^[15] Wichtiger noch ist, dass auch der Ligand ein leitfähiges Moleköl ist. Die Aussicht auf die Synthese exakt definierter 1D-Ketten, die eine leitfähige organische und anorganische Hauptkette innerhalb der selben Struktur enthalten und zu Verbindungen mit verbesserten Leitfähigkeitseigenschaften führen können, bietet einen immens großen Anreiz für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet.

3.3. Zukunftsaussichten ligandgestützter Metallstrukturen

Eine naheliegende Frage zu ligandgestützten Metallstrukturen lautet, wie weit man die Kette verlängern kann. Die wichtigste Einschränkung ergibt sich aus der maximal möglichen Zahl an Bindungsstellen, die an einem Liganden angebracht werden können, und fällt damit in das Ressort der organischen Synthese. Ein anderer, damit zusammenhängender Aspekt ist das Auftreten von Löslichkeitsproblemen beim Einführen immer weiterer Bindungsstellen. Wenn es der Synthesechemie gelingt, diese Herausforderungen bei der Entwicklung der nächsten Kettengeneration zu bewältigen, könnten Kettenmoleküle zugänglich werden, deren Größe die Ausführung von Einzelmolekülmessungen ermöglicht.

4. Oligomere und Polymere mit nichtgestützten M-M-Wechselwirkungen

4.1. Oligomere gemischvalente Ketten

Das von Gray et al.^[16a, b] und Mann et al.^[16c] beschriebene $[Rh_4(1,3\text{-Diisocyanopropan})_8Cl]^{5+}$ -Ion bildete die erste strukturell charakterisierte Kette, die eine Rh^I-Rh^{II}-Rh^{II}-Rh^I-Einheit enthält (Abbildung 5). Nach der erfolgreichen Synthese dieser Verbindung wurde eine Vielzahl weiterer oligomerer gemischvalenter Rhodiumkomplexe hergestellt.^[17] Eine Voraussetzung für die Bildung dieser Komplexe ist die Verwendung von sterisch anspruchslosen Liganden (z. B. planar

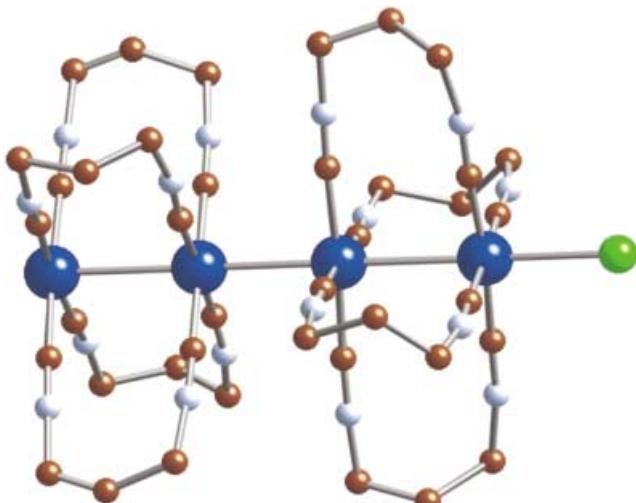


Abbildung 5. Ausschnitt aus der Struktur des $[Rh_4(1,3\text{-Diisocyanopropan})_8Cl]^{5+}$ -Ions mit Rh^I-Rh^{II}-Rh^{II}-Rh^I-Cl-Kette.

chelatisierenden Liganden wie 9,10-Phenanthrochinondiimin), die intermolekulare Wechselwirkungen in axialer Richtung nicht behindern.^[18] Eine besondere Klasse von gemischvalenten Oligomeren bilden die Platinblau-Verbindungen.^[19] Die erste Kristallstrukturanalyse dieser Verbindungen stammt von Lippard et al.,^[20] die das Vorliegen von gemischvalenten, vierkernigen, auf $[Pt_4(NH_3)_8(C_5H_6NO)_4]^{5+}$ -Ionen basierenden Platinverbindungen nachwiesen. Die Chemie vierkerniger Platinverbindungen wurde sogar auf längere Metallatomketten ausgedehnt, etwa auf die achtkernigen Ketten $[(Pt_2(NH_3)_4(CH_3CONH)_2)_4]^{10+}$ und $[(Pt_2(NH_3)_4(CH_2FCONH)_2)_4]^{8,66+}$, in denen vier Gruppen Amidat-verbrückter Pt₂-Dimere durch Pt \cdots Pt-Wechselwirkungen zusammengehalten werden.^[19]

Neue Entwicklungen auf diesem Gebiet sind in den Arbeiten von Oro et al. beschrieben, die analoge vierkernige Rhodium- und Iridiumblau-Verbindungen synthetisierten.^[21] Berichtet wird über zwei allgemeine Verfahren zur Herstellung von gemischvalenten Rhodium- und Iridiumverbindungen. Das Tetrarhodium-Ion $[Rh(\mu\text{-pz})(CNtBu_2)_4]^{2+}$ (pz = Pyrazolato) wurde durch Mischen von $[(Rh^I(\mu\text{-pz})(CNtBu}_2)_2]_2$ und $[(Rh^{II}(\mu\text{-pz})(CNtBu}_2)(NCCH_3)]_2[PF_6]_2$ im Verhältnis 1:1 erhalten, und die neutrale Tetrarhodium-Verbindung $[(NCtBu)_2(I)[Ir^I(\mu\text{-pz})_2Ir^{II}(CNtBu)_2]]_2$ entsteht durch Oxidation von $[(Ir^I(\mu\text{-pz})(CNtBu)_2)_2]$ mit Iod (Abbildung 6). Beide

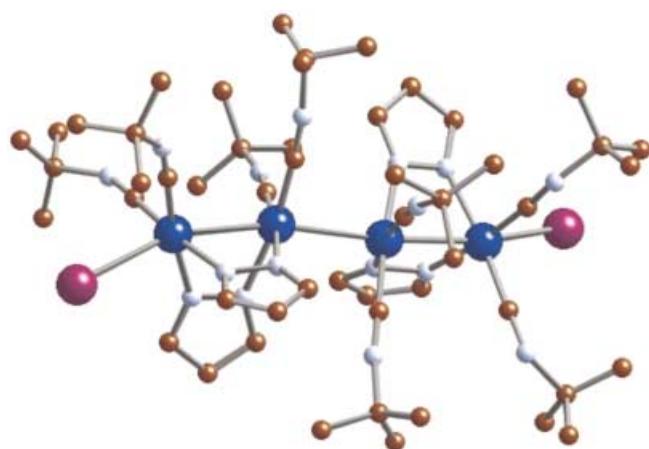


Abbildung 6. Struktur des Tetrairidiummoleküls $\left[\{(CNtBu)_2(I)(\mu\text{-pz})_2Ir(CNtBu)_2\}_2\right]$.

Methoden scheinen allgemein zur Synthese von vierkernigen Rhodium- und Iridumverbindungen anwendbar zu sein.

4.2. Endlos ausgedehnte gemischvalente Ketten

Diskrete zweikernige Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen nehmen eine zentrale Rolle in der modernen Übergangsmetallchemie ein,^[22] aber erst vor kurzem ließ sich zeigen, dass sie als Vorstufen zur Herstellung von 1D-Metallketten verwendet werden können. Für die Anwendung als leitfähige anorganische „Drähte“ verspricht man sich von endlosen Metall-Ketten wesentlich mehr als von Oligomeren mit kurzen Ketten. Bei unseren Arbeiten auf diesem Gebiet erhielten wir die neuartige, solvatisierte 1D-Rhodiumkette $\left[\{Rh(CH_3CN)_4\}(BF_4)_{1.5}\right]_\infty$ durch langsames Reduzieren von $[Rh_2(CH_3CN)_{10}][BF_4]_4$ an einer Platinenelektrode (Abbildung 7).^[23] Die endlose Kette entsteht durch die Radikalpo-

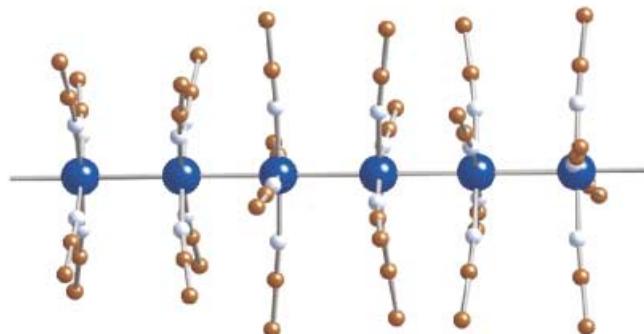


Abbildung 7. Ausschnitt aus der endlosen Kationenkette in $\left[\{Rh(CH_3CN)_4\}(BF_4)_{1.5}\right]_\infty$.

lymerisation der instabilen gemischvalenten Rh_2^{II} -Verbindung und besteht aus alternierenden Rh-Rh-Bindungen mit Rh-Rh-Abständen von 2.8442(8) und 2.9277(8) Å. Diese Verbindung ist die erste mit einer endlos ausgedehnten Metall-haltigen Kette, die aus einer zweikernigen Vorstufe synthetisiert wurde. Es bietet sich damit die seltene Gelegenheit, das Verhalten einer 1D-Metallkette zu untersuchen, die

sich beträchtlich von gemischvalenten $[Pt(CN)_4]^{n-}$ -Systemen unterscheidet. Wenngleich Ladungstransportexperimenten zufolge $\left[\{Rh(CH_3CN)_4\}(BF_4)_{1.5}\right]_\infty$ ein Halbleiter ist, wurde anhand von Rechnungen vorausgesagt, dass die d_{z^2} -Orbitale entlang der Kette relativ stark miteinander wechselwirken. Man darf erwarten, dass ein metallischer Zustand durch leichte chemische Modifizierungen stabilisierbar ist.

Verbindungen mit linearen Ketten aus wechselwirkenden Dirhodiumionen können auch andere Liganden als Acetonitril enthalten. Ein neueres Beispiel ist eine 1D-Kettenverbindung mit der Wiederholungseinheit $\left[\{Rh_2^{II,II}(O_2CCF_3)_4\}\cdot\{Rh_2^{II}(O_2CCF_3)_2(CO)_4\}_2\right]$.^[24] Weiterhin wurden Dirhodium-haltige Metallketten des Typs $\left[\{Rh_2(O_2CCH_3)_2(bpy)_2\}(BF_4)\cdot H_2O\right]_n$ durch Einelektronenreduktion von $[Rh_2(O_2CCH_3)_2(bpy)_2(H_2O)_2]^{2+}$ in Alkoholen hergestellt.^[25, 26] Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen ergaben, dass die intermolekularen Rh···Rh-Abstände viel größer (2.833(2) Å) sind als die intramolekularen (2.666(2) Å) – ein Hinweis auf den stabilisierenden Einfluss des verbrückenden Acetatliganden der Stammverbindung.

4.3. Zukunftsaussichten nichtgestützter Metallketten

Die erfolgreiche Isolierung von endlos ausgedehnten gemischvalenten Rhodiumketten aus zweikernigen Vorstufen führt zu einer naheliegenden Frage: Wird es möglich sein, Metallketten mit anderen 4d- oder gar 5d-Metallionen herzustellen? Grundsätzlich infrage kommen hierfür Os^{II,III} und Ir^{I,II}. Der Schlüssel zu einer Synthese solcher Verbindung ist die Verwendung geeigneter Vorstufen und die Optimierung der Kristallwachstumsbedingungen. Das explosionsartig gestiegene Interesse an nanoskaligen elektronischen Bauelementen dürfte dafür sorgen, dass die Forschung zu eindimensionalen Übergangsmetallketten in den kommenden Jahren weiter Auftrieb erhält.

- [1] W. A. Little, *Phys. Rev. A* **1964**, *134*, 1416.
- [2] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, *12*, 1125.
- [3] S. Roth, *One-Dimensional Metals*, VCH, New York, **1995**.
- [4] D. Jerome, K. Bechgaard, *Nature* **2001**, *410*, 162.
- [5] a) *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 1–3 (Hrsg.: J. S. Miller), Plenum, New York, **1982**; b) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, *20*, 1.
- [6] a) J. M. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *26*, 235; b) K. Krogmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 35; c) J. R. Ferraro, J. M. Williams, *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, San Diego, **1987**, Kap. 4.
- [7] a) J. W. Grate, L. K. Moore, D. E. Janzen, D. J. Veltkamp, S. Kaganov, S. M. Drew, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1058; b) C. E. Buss, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1031; c) C. E. Buss, C. E. Anderson, M. K. Pomije, C. M. Lutz, D. Britton, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7783.
- [8] a) G. J. Pyrka, M. El-Mekki, A. A. Pinkerton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, *84*; b) S. Aduldecha, B. Hathaway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 993; c) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, I. Pascual, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10223; d) J.-T. Sheu, C.-C. Lin, I. Chao, C.-C. Wang, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **1996**, 315; e) E.-C. Yang, M.-C. Cheng, M.-S. Tsai, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2377; f) F. A. Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan IV, *Chem. Commun.* **1997**, 421; g) F. A. Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan IV, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10377.

- [9] F. A. Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3327.
- [10] a) M.-M. Rohmer, M. Bénard, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 340; b) M.-M. Rohmer, A. Strich, M. Bénard, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9126; c) M.-M. Rohmer, M. Bénard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9372.
- [11] a) R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, K. R. Dunbar, C. A. Murillo, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1256; b) R. Clérac, F. A. Cotton, K. R. Dunbar, T. Lu, C. A. Murillo, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2272.
- [12] a) C.-C. Wang, W.-C. Lo, C.-C. Chou, G.-H. Lee, J.-M. Chen, S.-M. Peng, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4059; b) S.-J. Shieh, C.-C. Chou, G.-H. Lee, C.-C. Wang, S.-M. Peng, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 56; c) H.-C. Chang, J.-T. Li, C.-C. Wang, T.-W. Lin, H.-C. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1243; d) F. A. Cotton, L. M. Daniels, T. Lu, C. A. Murillo, X. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 517.
- [13] a) S.-Y. Lai, T.-W. Lin, Y.-H. Chen, C.-C. Wang, G.-H. Lee, M. Yang, M. Leung, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 250; b) Y.-H. Chen, C.-C. Lee, C.-C. Wang, G.-H. Lee, S.-Y. Lai, F.-Y. Li, C.-Y. Mou, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **1999**, 1667; c) S.-M. Peng, C.-C. Wang, Y.-L. Jang, Y.-H. Chen, F.-Y. Li, C.-Y. Mou, M.-K. Leung, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *209*, 80.
- [14] a) T. Murahashi, T. Nagai, Y. Mino, E. Mochizuki, Y. Kai, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6927; b) T. Murahashi, T. Nagai, T. Okuno, T. Matsutani, H. Kurosawa, *Chem. Commun.* **2000**, 1689; c) T. Murahashi, E. Mochizuki, Y. Kai, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10660.
- [15] Cyanoplatinate werden nicht zu den metallorganischen 1D-Ketten gezählt.
- [16] a) V. M. Miskowski, I. S. Sigal, K. R. Mann, H. B. Gray, S. J. Milder, G. S. Hammond, P. R. Ryason, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4384; b) I. S. Sigal, K. R. Mann, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7252; c) K. R. Mann, M. J. DiPietro, T. P. Gill, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3965.
- [17] a) M. O. Albers, D. J. Robinson, N. J. Coville, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *69*, 127; b) T. R. Felthouse, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 73.
- [18] S.-S. Chern, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1645.
- [19] K. Matsumoto, K. Sakai, K. Nishio, Y. Tokisue, R. Ito, T. Nishide, Y. Shichi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8110, zit. Lit.
- [20] a) J. K. Barton, H. N. Rabinowitz, D. J. Szalda, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2827; b) J. K. Barton, D. J. Szalda, H. N. Rabinowitz, J. V. Waszczak, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1434.
- [21] a) M. A. Ciriano, S. Sebastián, L. A. Oro, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, F. J. Lahoz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 402; b) C. Tejel, M. A. Ciriano, L. A. Oro, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1131; c) C. Tejel, M. A. Ciriano, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1647; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1542; d) C. Tejel, M. A. Ciriano, B. E. Villarroya, R. Gelpi, J. A. Lopez, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4208; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4084.
- [22] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2. Aufl., Clarendon, Oxford, **1993**.
- [23] a) G. M. Finniss, E. Candell, C. Campana, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2946; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2772; b) M. E. Prater, L. E. Pence, R. Clérac, G. M. Finniss, C. Campana, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, E. Candell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8005.
- [24] a) F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 130; b) F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4241.
- [25] a) F. P. Pruchnik, P. Jakimowicz, Z. Ciunik, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 726; b) F. P. Pruchnik, P. Jakimowicz, Z. Ciunik, K. Stanislawek, L. A. Oro, C. Tejel, M. A. Ciriano, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 19.
- [26] Wir haben kürzlich den analogen Chloridkomplex $[(\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Cl}\cdot\text{Cl}\cdot 3\text{CH}_3\text{OH})]$ strukturell charakterisiert (K. Sorasaenee, K. R. Dunbar, unveröffentlichte Ergebnisse). Die Anwesenheit des Chloridions im Kristall führt zu drei unterschiedlichen Rh-Rh-Abständen von 2.6755(6) (intramolekular), 2.7858(7) und 2.9034(7) Å (beide intermolekular).