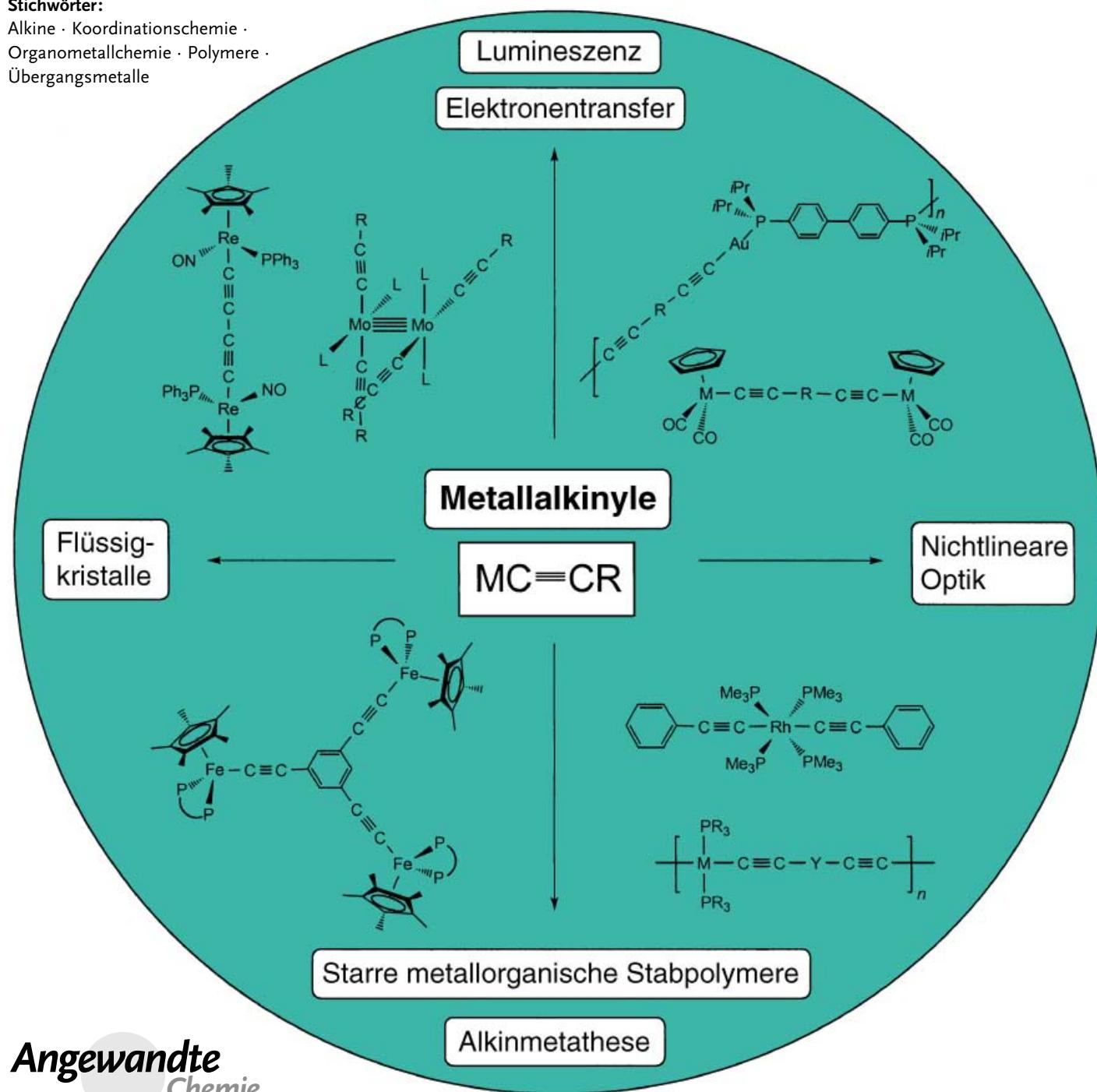


Übergangsmetallkomplexe mit Alkinen**Metall-Alkynyl- σ -Komplexe: Synthesen und Materialien**

Nicholas J. Long* und Charlotte K. Williams

Stichwörter:Alkine · Koordinationschemie ·
Organometallchemie · Polymere ·
Übergangsmetalle

Metallalkinylkomplexe bergen eine große Anziehungskraft für die Synthesechemie, die Strukturchemie und die Materialwissenschaften, sodass mittlerweile eine Vielzahl von Reaktionen zur $M-C\equiv C$ -Verknüpfung mit einer ganzen Skala von Übergangsmetall- und Alkinylreagentien entwickelt wurde. Einige Methoden sind breit anwendbar, andere beschränken sich auf ein spezielles Metall oder Substrat. Wegen der linearen Geometrie der Alkinyleinheit und ihrem ungesättigten Charakter sind die Metallalkinyle attraktive Bausteine für molekulare Drähte und polymere metallorganische Materialien, die interessante physikalische Eigenschaften wie flüssigkristallines Verhalten, optische Nichtlinearität, Lumineszenz und elektrische Leitfähigkeit aufweisen können. Dieses einzigartige Spektrum an Eigenschaften steht als treibende Kraft hinter der intensiven Erforschung von Metall-Alkinyl- σ -Komplexen. Die Entwicklung und Fortschritte insbesondere der letzten zehn Jahre werden in diesem Aufsatz zusammengefasst.

1. Einleitung

Die Forschung zu Übergangsmetall-Alkinyl- σ -Komplexen hat sich ab Mitte der 80er Jahre rasch intensiviert und erstreckt sich gegenwärtig von Studien zu einfachen Komplexen mit einer einzigen Metall-Alkinyl-Gruppe bis hin zu Polymeren mit 10000 $M-C\equiv C$ -Einheiten in der Polymerkette. Eine von Nast 1982 publizierte Übersicht^[1] über die Koordinationschemie von Metallalkinylkomplexen basierte noch auf ca. 200 Veröffentlichungen, doch inzwischen lassen sich über 20000 Arbeiten finden, die mit Metallalkinylverbindungen befasst sind. Das Forschungsgebiet ist breit gesteckt und umfasst nicht nur „traditionelle“ metallorganische Themen, sondern reicht bis in die Materialwissenschaften hinein. Die Chemie kohlenstoffreicher Systeme ist gut erforscht,^[2,3] und das Interesse an metallhaltigen konjugierten Polymeren wächst angesichts des technologischen Potenzials rasch.^[4-12] Die Einführung eines Metallzentrums oder eines Metallocenkomplexes in die konjugierte Polymerkette kann eine Reihe von Eigenschaften (magnetische, optische, elektronische und Redoxeigenschaften) erzeugen, die solche Verbindungen von konventionellen organischen Polymeren unterscheiden. Die meist polymeren, zumindest aber oligomeren „Alkinylstäbe“ sind aufgrund ihrer elektronischen und strukturellen Eigenschaften erfolgversprechende Materialien im Hinblick auf nichtlineare optische Effekte,^[13-16] Lumineszenz und Photoleitfähigkeit,^[17-22] elektronische Kommunikation („molekulare Drähte“)^[23] und flüssigkristallines Verhalten.^[24] Die Eigenschaften beruhen hauptsächlich auf der starren Stabstruktur, der hohen Stabilität und der ausgeprägten π -Elektronenkonjugation. Die $C\equiv C$ -Bindung ist außerdem im Fokus von Reaktivitätsstudien; besonders intensiv erforscht werden 1) die Bildung von Clustern,^[25-30] in denen der Alkinylligand eine Vielzahl von Metallzentren verbrückt,^[30,31] 2) die Umwandlung des Liganden in Vinyliden-, Allenyliden- oder Cumulenyliden-Einheiten^[32-35] und 3) Kupplungs- und Abspaltungsreaktionen mit Übergangsmetallzentren.^[36-38]

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2691
2. Bindungsverhältnisse in Metallalkinylen	2692
3. Klassische Synthesewege zu Metallalkinylen	2692
4. Metallalkinyle: Ni, Pd, Pt	2693
5. Metallalkinyle: Co, Rh, Ir	2698
6. Metallalkinyle: Fe, Ru, Os	2701
7. Metallalkinyle: Mn, Re	2706
8. Metallalkinyle: Cr, Mo, W	2708
9. Metallalkinyle: Cu, Ag, Au	2709
10. Sonstige Metallalkinyle	2712
11. Zusammenfassung und Ausblick	2717

Die Synthese und Chemie von Metallalkinylen hat sich mittlerweile zu einem äußerst umfangreichen Forschungsbereich entwickelt, sodass wir in diesem Aufsatz zwangsläufig eine Auswahl treffen müssen und uns außerdem auf die Literatur ab Anfang der 90er Jahre konzentrieren. Zur systematischen Einordnung von Metallkomplexen und Synthesen orientieren wir uns am Periodensystem, heben aber die Allgemeingültigkeit der jeweiligen Ansätze hervor. Durch die Kombination von $\sigma(\eta^1)$ - und/oder $\pi(\eta^2)$ -Bindung der Alkine sind vielfältige Koordinationsweisen möglich, jedoch haben wir uns entschieden, diesen Aufsatz auf Reaktionen zur Bildung von $M-C\equiv C-\sigma$ -Bindungen zu konzentrieren, die in einfachen monomeren Metallalkinylen vorkommen, aber auch für die zunehmend wichtigen polymeren Analoga von Bedeutung sind.

Zusammen mit den Synthesemethoden der Metallalkinyle wird eine Übersicht über ihre Eigenschaften und Anwendungen in den Materialwissenschaften gegeben. Die Mehrzahl der bislang angewendeten Systeme umfasst σ -Spezies mit gewöhnlich linearem Aufbau. Die sich ebenfalls rasch entwickelnde Forschung zu Verbindungen mit π -Donor(η^2)-Wechselwirkungen wird hier nicht behandelt, zumal eine technische Anwendung solcher Materialien bislang nicht untersucht wurde.

[*] Dr. N. J. Long, Dr. C. K. Williams

Department of Chemistry

Imperial College of Science, Technology and Medicine

South Kensington, London, SW7 2AY (Großbritannien)

Fax: (+44) 207-594-5804

E-mail: n.long@ic.ac.uk

Viele andere ausgezeichnete Übersichten behandeln Metallalkinyle unter den unterschiedlichsten Gesichtspunkten, doch ist vorliegender Aufsatz unseres Wissens der erste, der sich einzig der Synthese von Übergangsmetallalkinylen, ihrer strukturellen Vielfalt und ihrer Anwendung in den Materialwissenschaften widmet.

2. Bindungsverhältnisse in Metallalkinylen

Übergangsmetallalkinyle können als Komplexe des Liganden $\text{HC}\equiv\text{C}^-$ betrachtet werden, der isoelektronisch ist zu CN^- , CO und N_2 . Metallalkinyle sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihrer Farbe und ihrer magnetischen Eigenschaften eng verwandt mit den entsprechenden Cyanidkomplexen, und der Alkinylligand lässt sich angesicht ähnlicher Komplexbildungs- und Fällungseigenschaften als Pseudohalogenid auffassen. Folglich werden Übergangsmetallalkinyle oft eher der klassischen Koordinationschemie als der metallorganischen Chemie zugerechnet.^[1]

Den Alkinyl- und Cyanidliganden verbindet eine einfache Grenzorbitalbeziehung, und aus einer Vielzahl an spektroskopischen und magnetischen Studien geht hervor, dass Cyanide und Alkinyle innerhalb der spektrochemischen Reihe ähnliche Positionen hin zum äußersten Ende starker Ligandenfelder einnehmen. Demzufolge lassen sich Alkinyl- liganden gegenüber anderen Liganden dieser Reihe als gute σ - und π -Donoren und schwache π -Acceptoren beschreiben. 1995 veröffentlichten Manna, John und Hopkins^[39] eine ausgezeichnete Übersicht zu den Bindungsverhältnissen in Metallalkinylkomplexen auf der Grundlage von Molekülorbitalrechnungen, Photoelektronen- und Elektronenspektren sowie röntgenkristallographischen Messungen und Schwingungsspektren. Photoelektronenspektren und Rechnungen deuten auf eine signifikante Überlappung zwischen den gefüllten d-Orbitalen des Metalls und dem gefüllten π -System der Alkinylgruppe hin. Die Energiedifferenz zwischen den d-HOMOs des Metalls und den π^* -LUMOs des Alkinylliganden ist offenbar zu groß (ca. 15 eV), um ein π -Acceptorverhalten zu ermöglichen,^[39] es sei denn, die Alkinyleinheit ist mit starken π -Acceptorsubstituenten konjugiert.

Erweiterte Hückel-Bandrechnungen und photoelektronenspektroskopische Messungen^[40-42] an Metallpolyinsyste-

men $[\text{L}_n\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$ zeigen, dass das HOCO (das höchste besetzte Kristallorbital) vorwiegend Metall-d-Charakter aufweist und durch die ML_n -Gruppen ($n=2$: quadratisch-planar; $n=4$: oktaedrisch) über die gesamte Kette delokalisiert ist. Es wird angenommen, dass eine Ausdehnung der Konjugationslänge in den Alkin-Spacer hinein die optische Bandlücke durch Absenkung der Energie des LUCO (des niedrigsten unbesetzten Kristallorbitals; es weist vorwiegend Alkinyl- π^* -Charakter auf) verkleinert. Auch das Metall kann einen signifikanten Einfluss ausüben, wobei vierfach koordinierte, quadratisch-planare d^8 -Metalle wegen ihrer größeren Leitungsbandbreite (ca. 0.4 eV) gegenüber sechsfach koordinierten, oktaedrischen d^6 -Einheiten begünstigt sind.^[40]

3. Klassische Synthesewege zu Metallalkinylen

Die konventionelle Synthese von Übergangsmetall-Alkinyl- σ -Komplexen beruht auf der Umsetzung von Metallhalogeniden mit einem anionischen Alkinylierungsreagens, z. B. einem Alkalimetall-,^[43] Magnesium-,^[44,45] oder Kupfer(I)-alkinyl,^[44,45] oder auf der direkten Dehydrohalogenierung^[46] durch Umsetzung von Metallhalogeniden mit aktiven Alkinen mit elektronenziehenden Substituenten.

Bis vor kurzem wurden Alkinyl- σ -Komplexe meist durch Umsetzung eines Alkali- oder Erdalkalimetallalkinyls $\text{RC}\equiv\text{CM}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}$ usw.) mit einem Übergangsmetallhalogenid L_nMX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) hergestellt oder durch Reaktion des neutralen Alkins mit einem Übergangsmetallkomplex. Beim ersten Reaktionstyp handelt es sich um eine Substitutionsreaktion, wobei das Alkinylanion als Nucleophil und das Metallzentrum als Elektrophil fungiert. Beide Syntheseansätze sind für empfindliche Reagentien geeignet, führen aber im Allgemeinen zu geringen Ausbeuten und oft einer Reihe von Nebenprodukten.

Metallorganische Verbindungen der Erdalkalimetalle sind wegen ihrer hohen Reaktivität und geringen kinetischen Stabilität schwer zugänglich, und die bislang bekannten Spezies enthalten im Allgemeinen Metall- π -Wechselwirkungen. Jedoch wird in zunehmendem Maße auch mit σ -Alkinyldeutschen gearbeitet, sodass eine Serie von Calcium-, Strontium- und Bariumtriphenylsilylalkinyldeutschen charakterisiert werden konnte.^[47]



Nick Long, geboren 1965 in Bristol, erhielt seinen BSc an der University of Durham und promovierte 1989 an der University of Exeter mit einer unter der Anleitung von Prof. Edward Abel und Dr. Tony Osborne angefertigten Arbeit. An der University of Cambridge wurde er Adrian Research Fellow und Temporary Lecturer in Inorganic Chemistry und am Imperial College Senior Lecturer (1999) und Reader in Inorganic Chemistry (2002). Zu seinen Forschungsinhalten gehören mehrzähnige N-, S- und P-Ferrocenliganden, substituierte Phthalocyanine und Übergangsmetallalkinylkomplexe. Er ist Autor des Lehrbuchs „Metallocenes“.

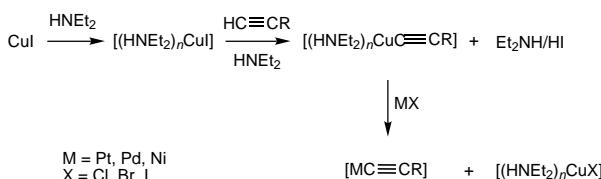


Charlotte Williams, geboren 1975 in Gloucester, erhielt 1998 am Imperial College in London ihren BSc und promovierte 2001 mit der unter Anleitung von Dr. Nicholas J. Long und Prof. Vernon C. Gibson angefertigten Dissertation „Novel Ferrocenidyl Ligands and Their Potential for Catalysis“. Gegenwärtig arbeitet sie als Postdoc an der University of Minnesota in den Forschungsgruppen von Prof. William B. Tolman und Prof. Marc Hillmyer.

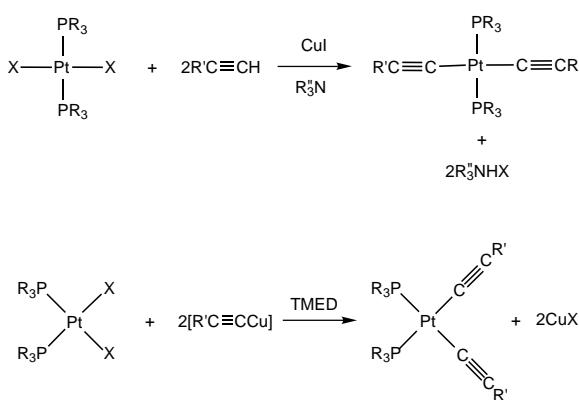
4. Metallalkinyle: Ni, Pd, Pt

4.1. Kupferkatalysierte Dehydrohalogenierung

Hagihara et al. entwickelten 1970 eine Methode zur Synthese von Übergangsmetall-Alkinyl- σ -Komplexen durch direkte Dehydrohalogenierung in der Reaktion von Metallhalogeniden von Übergangsmetallen der 10. Gruppe (Ni, Pd, Pt) mit aktiven Alkinen mit elektronenziehenden Substituenten.^[46] Sieben Jahre später beschrieb die gleiche Arbeitsgruppe die neuartige, allgemeiner anwendbare Methode einer Kupfer(I)-katalysierten Dehydrohalogenierung von Metallhalogeniden in einem Amin als Lösungsmittel (Schema 1). Dieser Ansatz, der im Allgemeinen in Diethylamin, Diisopropylamin oder Piperidin unter Rückfluss geführt wird, ermöglicht die Synthese von Mono- oder Dialkinylverbindungen mit *trans*-Stellung der Liganden an den quadratisch-planar umgebenen Metallzentren.^[48, 49] Eine Synthesemethode für *cis*-Derivate, in der *N,N,N',N'*-Tetramethylthylethyldiamin (TMED) verwendet wird, wurde ebenfalls entwickelt (Schema 2).^[50a]



Schema 1. Synthese von Metallalkinylen durch Kupfer(I)-katalysierte Dehydrohalogenierung.

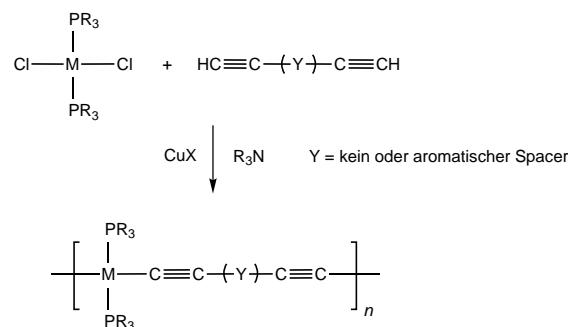


Schema 2. Bildung von *cis*-Dialkinylplatinkomplexen.

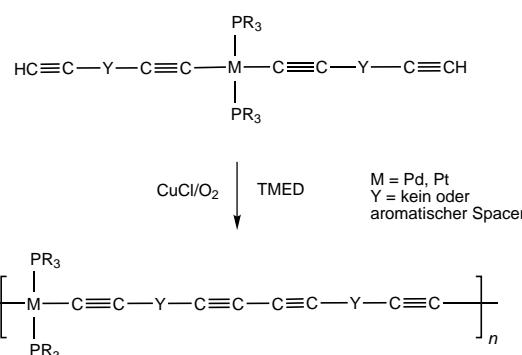
Zur Herstellung von Verbindungen mit terminalen Alkinylprotonen ist ein großer Überschuss an Alkin erforderlich, um eine Weiterreaktion zu Oligomeren oder Polymeren zu vermeiden. In Aminen als Lösungsmittel wird unter Rückflussbedingungen ein langsamer Isomerisierungsprozess zwischen den *cis*- und *trans*-Formen beobachtet, der durch Kupfer(I)-halogenide beschleunigt wird. Die weniger stabilen *cis*-Isomere, die bei tiefen Temperaturen zugänglich sind, sollten zur Vermeidung einer Zersetzung bei Temperaturen unter -20°C aufbewahrt werden.

Die ersten Polymere, die mit dieser Methode 1975 erhalten werden sollten,^[50b] hatten zwar nur niedrige Molekulargewichte, waren aber aufgrund von PnBu_3 -Gruppen an den Pt- und Pd-Zentren gut löslich. Die löslichkeitsvermittelnde Wirkung dieser Gruppen besteht in einer Verstärkung der Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und einzelnen Segmenten der Polymerkette sowie in einer Herabsetzung der intramolekularen Wechselwirkungen zwischen einzelnen Polymerketten. Demzufolge nimmt die Löslichkeit in der Reihe $\text{R} = \text{nBu} > \text{Et} > \text{Me}$ ab. Aufbauend auf den bahnbrechenden Arbeiten von Hagihara et al.^[4, 50] gehören die so erhaltenen starren σ -Alkinylpolymerstäbe mit Molekulargewichten M_w zwischen 10^5 und 10^6 zu den am häufigsten untersuchten metallorganischen Polymeren. Drei Kupferkatalysierte Prozesse werden im Allgemeinen angewendet:

- Dehydrohalogenierung: Hierbei wird ein Cu^{I} -Halogenid als Katalysator für die Dehydrohalogenierung bei der Reaktion von diterminalen Alkinen mit Übergangsmetallhalogeniden eingesetzt. Das Amin dient als Lösungsmittel und zum Abfangen der entstehenden Säure; die Polymerisation verläuft glatt bei Raumtemperatur oder unter Rückfluss (Schema 3).^[51, 52]
- Oxidative Kupplung: Bei dieser Methode wird in Gegenwart katalytischer Mengen Kupfer(I)-halogenid und O_2 (die gleiche Reagentienkombination wird in der Hay-Kupplung eingesetzt^[53]) die Homokupplung von diterminalen Alkinylen ausgeführt (Schema 4).^[54] Die Methode ist präparativ wertvoll, weil bei üblicherweise hohen Polymerisationsgraden keine Einschränkung hinsichtlich



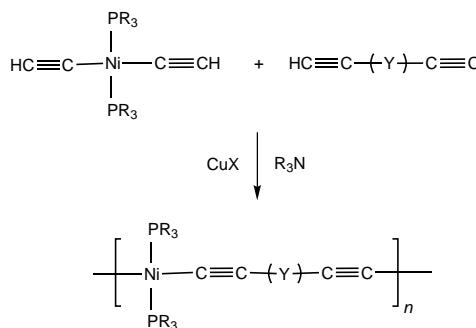
Schema 3. Bildung von starren σ -Alkinyl-Stabpolymeren durch Kupferkatalysierte Dehydrohalogenierung.



Schema 4. Homokupplung diterminaler Alkine.

funktioneller Gruppen im Reaktanten existiert. Bei der Dehydrohalogenierung hängt der Polymerisationsgrad ganz entscheidend von einem genau eingestellten Verhältnis der reagierenden Monomere ab. Mit Pt führen beide Methoden zu ausgezeichneten Ergebnissen (M_w ca. 100000), mit Pd zu etwas schlechteren (M_w ca. 20000); nicht eingesetzt werden kann dagegen Ni wegen der Zersetzung der Dihalogennickelkomplexe in Aminlösung und/oder der Reaktion der Nickelzentren mit dem oxidativen Kupplungsreagens.

- Alkinylliganden austausch: Der dritte Cu-katalysierte Syntheseweg, der hauptsächlich zur Herstellung von Ni-haltigen Polymeren in Aminlösung angewendet wird, beruht auf einem Alkinylliganden austausch.^[55] Um eine Zersetzung des Polymers zu verhindern, müssen kleine Mengen PR_3 zugesetzt werden, die die Phosphandissoziation vom Metallzentrum unterdrücken. (Schema 5).

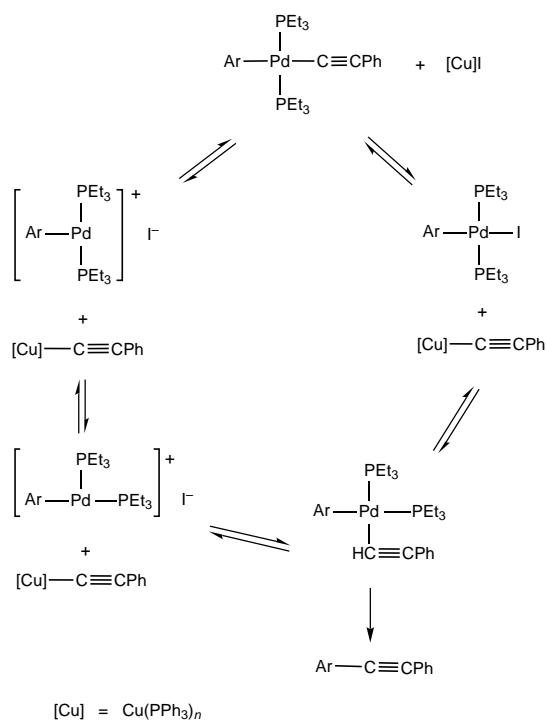


Schema 5. Kupfer-katalysierter Alkinylliganden austausch.

Diese allgemein anwendbaren Methoden kamen aus mehreren Gründen zu einem verbreiteten Einsatz: 1) Der Polymerisationsgrad ist gut steuerbar. 2) Die elektronischen Eigenschaften des Polymers lassen sich durch Einführung unterschiedlicher Endgruppen durch Substitutionsreaktionen und einer nahezu unbegrenzten Zahl an terminalen Alkinen beeinflussen. 3) Polymere mit gemischten Metallkomponenten sind zugänglich. 4) Der Abstand zwischen den Metallzentren in der Polymerkette lässt sich je nach präparativer Methode variieren. In den durch oxidative Polymerisation hergestellten Polymeren sind die Abstände etwa doppelt so groß wie in den dehydrohalogenierten.

4.1.1. Mechanismus

Yamamoto et al. zeigten in detaillierten mechanistischen Studien von Reaktionen mit Alkinylkomplexen von Übergangsmetallen der 10. Gruppe, dass die Übertragung des Alkinylliganden vom Cu-Alkinyl an ein Pd-Zentrum offenbar reversibel ist und das Gleichgewicht zu einem Produktgemisch führen kann.^[56] Zwei Mechanismen wurden vorgeschlagen, um die Bildung des Kupplungsprodukts zu erklären: Im einen Fall bewirkt die CuI -induzierte Abspaltung eines PEt_3 -Liganden vom Pd-Komplex die dissoziative reduktive Eliminierung des Aryl- und Alkinylliganden aus $[Pd(Ar)(C\equiv CPh)(PEt_3)]$. Gemäß dem zweiten, in Schema 6 dargestellten Mechanismus führt ein Alkinylligandentransfer



Schema 6. Mechanismus der Kupfer-katalysierten Bildung von Metallalkinyl.

zwischen Pd und Cu zu einem Gemisch aus *trans*- und *cis*- $[PdAr(C\equiv CPh)(PEt_3)_2]$. Aus dem gebildeten *cis*-Komplex entsteht offenbar unter schneller reduktiver Eliminierung das Produkt. Im Fall von Pt stellt sich wegen der Stabilität der Pt-Alkinyle kein solches Gleichgewicht ein, und dementsprechend werden keine Kupplungsprodukte beobachtet. Die hohe Stabilität der Pt-C-Bindung wird einer beträchtlichen Rückbindung von der Alkinylgruppe zum Pt-Zentrum zugeschrieben.

Der intermolekulare Alkinylligandentransfer in Pd^{II} - und Pt^{II} -Komplexen wurde eingehend untersucht.^[57] Beobachtet wird ein Alkinylligandentransfer zwischen Dialkinyl- und Diiodokomplexen von Pd und Pt, der je nach Art der Alkinylgruppe und Reaktionsbedingungen zu einer Komproportionierung der Pd-Komplexe oder einem Ligandentransfer von Pd zu Pt führt. Zweifellos spielen das Metallzentrum, der Substituent am Alkinylgruppen und der Katalysator eine entscheidende Rolle bei diesen Ligandentransferreaktionen.

4.1.2. Einschränkungen

Die wichtigste Einschränkung bei diesen Synthesemethoden betrifft die Verwendung von Aminen als Lösungsmittel. Viele Verbindungen von Übergangsmetallen abseits der 10. Gruppe sind entweder unlöslich in Aminen oder, wenn sie denn löslich sind, zersetzen sich rasch in aggressiven Lösungsmitteln wie diesen.

4.1.3. Polymereigenschaften

Wie bereits erwähnt, gehören Alkinylpolymere zu den am besten untersuchten metallorganischen Polymeren,^[5,6,10,11]

was wohl hauptsächlich auf die Vielseitigkeit der Synthesen, aber auch auf die einzigartigen Eigenschaften der Produkte zurückzuführen ist. Das Vorkommen von hoch polarisierbaren Übergangsmetalleinheiten und die π -Konjugation entlang der Hauptkette bedingen einige wichtige Eigenschaften, darunter nichtlineare optische Suszeptibilität dritter Ordnung (NLO) oder flüssigkristallines und elektrooptisches Verhalten.

4.1.3.1. Nichtlineare optische Eigenschaften

Polymere Materialien mit ausgedehnter π -Konjugation spielen eine wichtige Rolle in der nichtlinearen Optik. Die Verstärkung der effektiven Konjugation und die damit verbundene Vergrößerung der Delokalisierungslänge wurden als Ansatz zur Erzeugung großer nichtlinearer optischer Effekt dritter Ordnung erkannt.^[58,59] Metallorganische Systeme waren als erfolgversprechend eingestuft worden,^[13–15] und die hier vorgestellten Platinpolyine weisen tatsächlich hohe Hyperpolarisierbarkeiten γ auf, die denen anorganischer Halbleiter wie InSb (1700×10^{-36} esu) und Ge (1300×10^{-36} esu) ähneln^[60–62] und die γ -Werte der entsprechenden rein organischen Analoga übertreffen. In Tabelle 1 sind die γ -Werte einiger Metallpolyine zusammengefasst; die Werte hängen sowohl vom Metall als auch vom ArenSpacer und der Konjugationslänge ab.

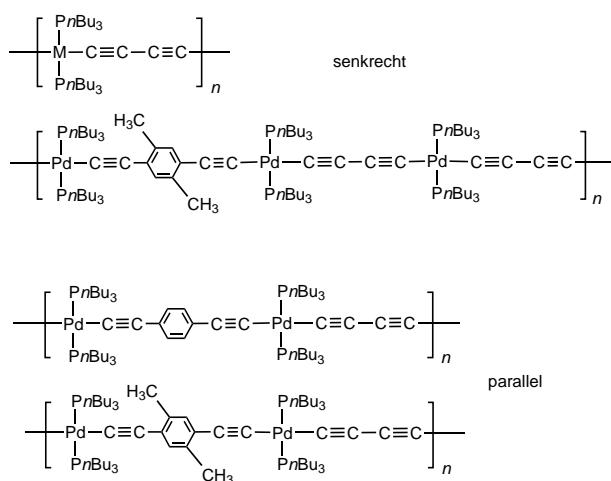
Kürzlich wurden an einer Reihe von symmetrischen und unsymmetrischen Pt^{II}-Dialkinylen mit Push-pull-Charakteristik Messungen der NLO-Effekte zweiter und dritter Ordnung ausgeführt.^[63] In Gegenwart von Ferrocenyl- („push“) und Nitrogruppen („pull“) erhält man erfolgversprechende SHG-Ergebnisse („second harmonic generation“, Frequenzverdopplung). Substituenten mit Pull-pull- (Acceptorgruppen in beiden Positionen) oder Push-push-Charakteristik modifizieren die Delokalisation der π -Elektronen am Pt-Zentrum, was die Feinabstimmung der NLO-Eigenschaften dritter Ordnung ermöglicht.

Tabelle 1: Nichtlineare optische Hyperpolarisierbarkeit dritter Ordnung von Metallpolyinen.

Polymer	γ [$\times 10^{-35}$ esu]
	56
	102
	390
	181
	856

4.1.3.2. Flüssigkristallines Verhalten

Die Metallpolyine sind die ersten bekannten lytrop flüssigkristallinen Materialien, die Übergangsmetalle enthalten. Wie sich aus anderen Untersuchungen an starren Stabpolymeren wie Polyamiden und Polyisocyanaten vielleicht erwarten lässt,^[64] bilden konzentrierte Lösungen der Pt- und Pd-Polymeren in Trichlorethylen nematische Flüssigkristalle.^[65–67] NMR-Experimente mit rotierender Probe des Polymers lassen darauf schließen, dass die Polymerhauptkette entweder senkrecht oder parallel zum angelegten Magnetfeld orientiert sein kann.^[68,69] Polymere mit Diethinylarylbrücken waren parallel und solche, die ausschließlich Dialkinyleinheiten enthalten, senkrecht zum Feld orientiert, vermutlich wegen der negativen magnetischen Anisotropie der C≡C-Bindungen (Schema 7).^[69]

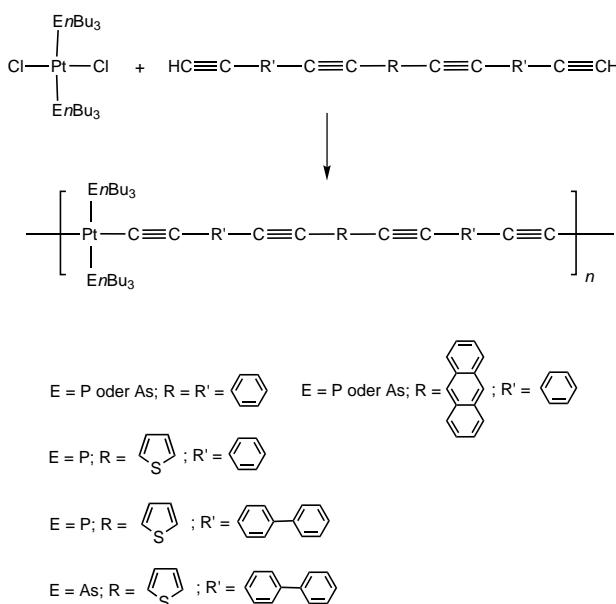


Schema 7: Flüssigkristalline Palladiumpolyine.

4.1.3.3. Optische Spektroskopie und Untersuchungen der Bandlücken

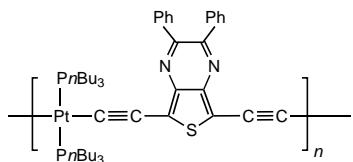
Untersuchungen der optischen Absorption, Photolumineszenzspektroskopie und Extended-Hückel-Rechnungen zeigen, dass Metallpolyine ein delokalisiertes Polymergerüst haben, dessen Elektronenstruktur durch den Übergangsmetalltyp, die anderen Liganden und den aromatischen Spacer modifiziert sein kann.^[18,19,70–73] Mithilfe einer abgewandelten Dehydrohalogenierung nach Hagihara et al. wurde eine Reihe von Platinpolyinen mit unterschiedlichen Arenspacern synthetisiert (Schema 8). Die Polymere weisen eine starke Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Absorption auf, und die Bandlücke der Platinpolyine (der energetisch tiefste HOMO-LUMO-Übergang) ist weitaus kleiner als die der analogen Dialkinylmonomere. Dies sowie die kleinere optische Bandlücke des Trialkinyl-verbrückten Polymers gegenüber der des Dialkinylderivats (3.12 eV gegenüber 3.23 eV) wird auf eine stärker ausgedehnte π -Konjugation entlang der Polymerkette zurückgeführt.

Die Polymere entsprechen mit Bandlücken von ca. 3 eV nichtdotierten Halbleitern mit großer Bandlücke oder Isolatoren und sind somit hinsichtlich ihrer Halbleitereigene-

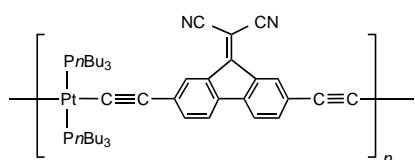


Schema 8. Synthese von Platinpolyinen mit unterschiedlichen aromatischen Spacern.

schaften vielen konjugierten organischen Polymeren (< 1 eV) unterlegen.^[74] Allerdings wurde über ein Platinpolyin mit einer Bandlücke von 1.77 eV berichtet. Dabei wurde mithilfe alternierender Elektronendonor- (*n*-Butylphosphan-substituiertes Platin(II)-alkinyl) und Elektronenacceptoreinheiten (elektronenarmes Thieno[3,4-*b*]pyrazin) über eine Cu-katalysierte Dehydrohalogenierung in Diisopropylamin mit 43 % Ausbeute ein lösliches tiefblaues Polymer hergestellt (Schema 9).^[17] Eine Reihe weiterer Spacergruppen wurde in Verbindung mit Platin(II)-alkinylen eingesetzt, darunter das elektronenreiche Ferrocenylfluoren (2.1 eV),^[75] Bithiazoldiyl mit Donor-Acceptor-Eigenschaften (2.35 eV),^[76] Pyridyleinheiten,^[77] 9-Acridon- und Dansyl-Einheiten zur Erzeugung einer blauen Lumineszenz,^[78] Porphyrine^[79] und, wohl am interessantesten, die Donor-Acceptor-Einheit 9-Dicyanmethylenfluoren-2,7-diyl (Schema 10),^[80] mit der man eine



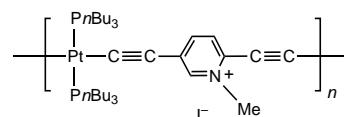
Schema 9. Ein Platinpolyin mit Donor- und Acceptor-Einheiten, das eine kleine Bandlücke aufweist.



Schema 10. Ein Beispiel einer Verbindung mit kleiner Bandlücke mit 9-Dicyanmethylenfluoren-2,7-diyl als Donor-Acceptor-Spacer.

Bandlücke von 1.58 eV erhält, der niedrigste Wert, der bislang für ein Metallpolyin beschrieben ist. Die Autoren schlagen vor, dass elektronenziehende Gruppen in den Spacereinheiten einen deutlich größeren Einfluss auf die Verkleinerung der Bandlücke ausüben als elektronenschiebende Substituenten.

Ähnliche Polymere wurden auch mit Diethinylpyridineinheiten hergestellt,^[81,82] und wie bei allen starren metallorganischen Stabpolymeren liegen die π - π^* -Übergänge bei niedrigerer Energie als bei den entsprechenden Monomeren, was die Delokalisierung entlang des Polymergerüsts erkennen lässt (Schema 11). Eine Quaternarisierung des N-Atoms im Pyridinring führt zu einer verbesserten Elektronendelokalisierung und ermöglicht den Zugang zu einem stabilen Polymer mit positiven Ladungen am Polymergerüst.



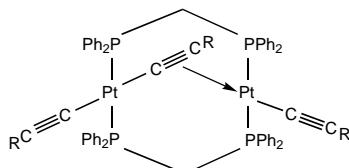
Schema 11. Ein Platinpolyin mit quaternisierten Pyridineinheiten.

4.1.3.4. Lumineszenz

Ausführliche Studien zur Lumineszenz mehrkerniger Metallalkinyle sind beschrieben,^[20,21] wobei die erste Erwähnung eines lumineszierenden Platin(II)-Komplexes mit einem Alkinylliganden auf 1989 zurückgeht: Ein zweikerniger Platin(II)-phenylethinylenkomplex, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PEt}_3)_3\text{Cl}]$, zeigte dabei eine orangefarbene Lumineszenz bei 77 K.^[83]

Eine Ortsselektive Lumineszenz der einkernigen Pt^{II}-Alkinyle^[84] *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CH})_2(\text{PEt}_3)_2]$ und *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PEt}_3)_2]$, die in Form starrer Gläser bei 77 K eine intensive schwingungsaufgelöste Emission zeigen, wurde nachgewiesen. Die Emission wird einem $\text{Pt} \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{C})$ -MLCT infolge Anregung in die energetisch tiefliegenden MLCT-Absorptionsbanden zugeschrieben. Masai et al.^[85] trafen ähnliche Zuordnungen bei einer Serie einkerniger Komplexe vom Typ *trans*- $[\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Ni, Pt, Pd}$). Die energetisch niedrigste Bande wurde einem Übergang zwischen den $\pi(\text{C}\equiv\text{CR})$ - und den $\pi^*(\text{C}\equiv\text{CR})$ -Orbitalen zugeschrieben, der aufgrund der Mischung der $\pi^*(\text{C}\equiv\text{CR})$ -Orbitale und der $(n+1)$ -p-Orbitale des Metalls einen starken Charge-Transfer-Charakter hat. Die Polymere $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_m(\text{PnBu}_3)_2]_n$ zeigen ebenfalls schwingungsaufgelöste Emissionsbanden, die einem angeregten π - π^* -Zustand der Alkinyleinheiten zugeordnet werden.^[18,19]

Die Lumineszenzeigenschaften zweikerniger Platin(II)-alkinyle mit „A“-Struktur, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})(\text{C}\equiv\text{CR})_2]^+$ (Schema 12; dppm = Bis(diphenylphosphanyl)ethan), wurden von Yam et al.^[86,87] ausführlich untersucht. Die erstmalige Isolierung eines solchen Komplexes war 1987^[88] durch Reaktion von $[\text{Pt}(\text{dppm}-P,P')\text{Cl}_2]$ mit $\text{LiC}\equiv\text{CtBu}$ in siedendem THF gelungen. Es wurde angenommen, dass die Elektronendichte und der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe entscheidende Faktoren für die Bildung der



Schema 12. Eine zweikernige Platinalkinyleinheit mit „A“-Struktur.

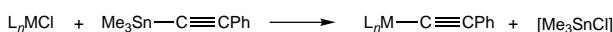
$R = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4, p\text{-EtC}_6\text{H}_4, p\text{-EtOC}_6\text{H}_4, \text{Ph}, t\text{Bu}$.

Struktur sind. Mit $R = \text{Phenyl}$ oder Tolyl entstehen demgegenüber Dimere mit Face-to-Face-Struktur vom Typ $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$. Durch Deprotonierung von Phenylalkin mit Quecksilber(II)-acetat gelang allerdings die Synthese eines solchen Pt^{II} -Homodimetall-A-Komplexes, der die sterisch weniger anspruchsvolle und elektronenärmere Phenylalkinyleinheit enthält. Das so zugängliche Quecksilberphenylalkinyl wird anschließend mit $[\text{Pt}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]$ in Ethanol unter Rückfluss umgesetzt, wobei das Produkt mit A-Struktur in ansprechender Ausbeute entsteht.

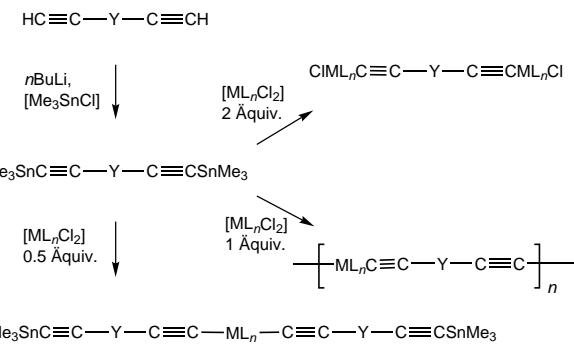
Im Festzustand und in flüssigen Lösungen zeigen diese Verbindungen mit A-Struktur eine intensive langlebige Lumineszenz. Das Zentrum der breiten Emissionsbande liegt zwischen 570 und 650 nm. Ein Vergleich der Festkörperemissionsenergien der Komplexe $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})(\text{C}\equiv\text{CR})_2]^+$ bei 77 K zeigt, dass die Energien der Übergänge der Reihe $R = p\text{-PhC}_6\text{H}_4 < \text{Ph} < p\text{-MeOC}_6\text{H}_4 < p\text{-EtC}_6\text{H}_4 < p\text{-EtOC}_6\text{H}_4 < t\text{Bu}$ folgen. Dies stützt die Theorie einer zunehmenden Energie des $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs im Alkinyliganden und somit einer Beteiligung der $\pi^*(\text{C}\equiv\text{CR})$ -Orbitale am Übergang.

4.2. Metathesen mit Trimethylstannyliagentien

Ein Methode, die den Einsatz aggressiver Amine als Lösungsmittel vermeidet, wurde von Lewis et al. entwickelt. Dabei wurde aufbauend auf Arbeiten von Lappert et al. eine Metathese mit Trimethylzinnreagentien und Metallhalogeniden, vorwiegend Chloriden, angewendet (Schema 13).^[89] Lewis et al. synthetisierten in Gegenwart von katalytischem CuI eine Vielzahl von Monomeren, Dimeren und Polymeren aus Trimethylstannyalkinyliganden und Metallchloriden in unterschiedlichen Verhältnissen in Toluol oder chlorierten Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel (Schema 14).^[18, 90–92] Zwar ist ein zusätzlicher Schritt zur Synthese der Trimethylstannyalkinyliganden nötig (Umsetzung des Alkins mit $n\text{BuLi}$ und danach mit Me_3SnCl ^[93]), und toxisches Me_3SnCl muss sorgfältig gehandhabt werden, doch vermeidet die Methode den Einsatz von Aminen als Lösungsmittel und macht sie somit allgemein anwendbar. Durch Reaktion von 1 Äquivalent Bis(trimethylstannylyl)ethin mit 1 Äquivalent $[\text{MCl}_2(\text{PnBu}_3)_2]$ werden die Polymeren in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten. Mit $M = \text{Pt}$ ist das Molekulargewicht der

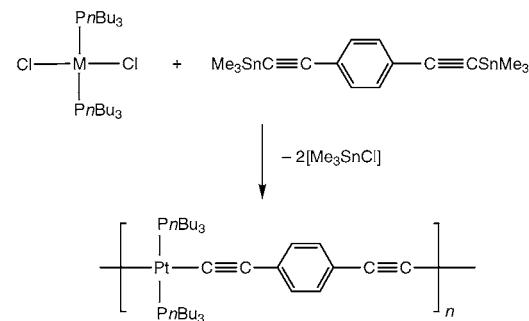


Schema 13. Bildung von Metallalkinylen mit Trimethylstannyliagentien.



Schema 14. Schematische Darstellung der Vielseitigkeit von Trimethylstannyalkinyliganden.

Polymere im Schnitt 30000 Da größer (bis zu $M_w = 210000$) als das von Polymeren, die durch Dehydrohalogenierung nach Hagihara et al. erhalten werden (Schema 15).



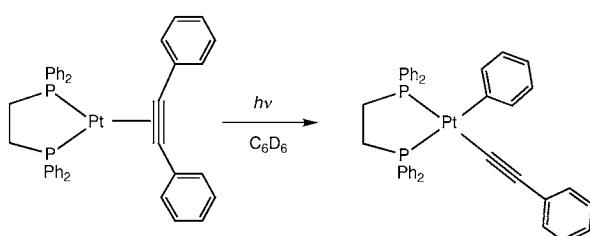
Schema 15. Bildung eines Platinpolyins mit hohem Molekulargewicht durch Trimethylstannylylmetathese.

Ähnlich wie bei der Dehydrohalogenierungsmethode waren die Molekulargewichte der analogen Ni- und Pd-Polymeren allerdings weit niedriger ($M_w = 20000\text{--}30000$). Die beschriebenen Verbindungen sind alle symmetrisch, wenngleich Wrackmeyer et al.^[94] über eine anfängliche Bildung der unsymmetrischen Dialkinyle $trans$ - $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{C}\equiv\text{CR}')]^+$ ($R = \text{Me, Ph}; R' = \text{H}$) bei der Reaktion von $trans$ - $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CR})]$ mit $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CR}$ berichteten. In Lösung wurde eine langsame Umwandlung der unsymmetrischen in symmetrische Alkinyle beobachtet, die vermutlich in Gegenwart von Me_3SnCl beschleunigt wird.

4.3. Synthese durch C-C-Aktivierung

Die Aktivierung von C-C-Bindungen unter milden Bedingungen ist gegenwärtig ein zentrales Forschungsthema der metallorganischen Chemie. Spannungsfreie C-C-Bindungen können in Gegenwart hoch reaktiver Spezies aktiviert werden, indem das Zielmolekül in die unmittelbare Umgebung des Metallzentrums gezwungen wird.^[38, 95, 96]

Jones et al. beschrieben die Synthese einer Reihe von Pt^0 -Diphenylacetylen-Komplexen mit chelatbildenden P_N - oder P_P -Liganden, die unter Spaltung der $\text{C}(\text{sp})\text{-}\text{C}(\text{sp}^2)$ -Bindung von Diphenylacetylen verläuft (Schema 16). Die η^2 -Alkin-



Schema 16. Übergang von einer η^2 - zu einer η^1 -Alkinylkoordination an ein Platinzentrum.

komplexe werden unter photolytischen Bedingungen quantitativ in die Oxidationsprodukte umgewandelt.^[97] Interessanterweise kann die oxidative Addition von Diphenylacetylen an das Metallzentrum reversibel sein, sodass die Pt- η^2 -Alkinylkomplexe durch thermische Aktivierung wieder zurückgewonnen werden. Ebenfalls beschrieben ist ein ähnlicher reversibler Bindungsbruch bei Ni⁰-Komplexen^[96] und die thermische und photochemische Aktivierung einer Si-C-Bindung in donorstabilisierten Pt⁰- η^2 -Alkin-Komplexen.^[98]

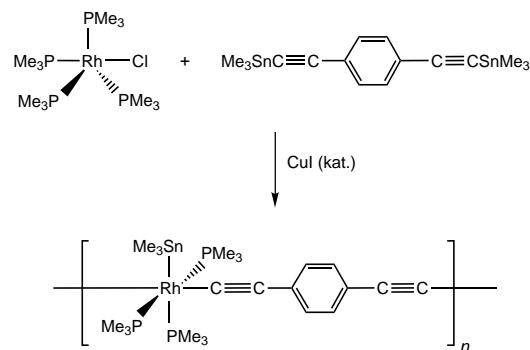
5. Metallalkinyle: Co, Rh, Ir

Wegen der Instabilität der Metallzentren und den Schwierigkeiten bei der Charakterisierung einiger der hergestellten Komplexe sind die Metallalkinyle mit Übergangsmetallen der 9. Gruppe bislang nicht gut untersucht. Allerdings wurden einige neuartige und ungewöhnliche Synthesemethoden entwickelt, deren Erfolg auf dem koordinativ (un)gesättigten Charakter der Metallzentren beruht.

5.1. Synthese mit Trimethylstannyllreagentien

Die Synthese des ersten Monoalkinylkomplexes von Rhodium, $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3(\equiv\text{CPh})]$, beschrieben Lappert et al.^[89] Aus diesem Komplex erhielten Lewis et al. nach der Trimethylstannyl-Methode durch Reaktion mit Trimethylstannylethynylbenzol den neuen Komplex *mer,trans*- $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{PMe}_3)_3\text{SnMe}_3(\equiv\text{CPh})_2]$ (Schema 17).^[91,92,99] Der vorgeschlagene Mechanismus umfasst die oxidative Addition

eines zweiten Moleküls Trimethylstannylalkin an die vorliegende Monoalkinylverbindung. Wegen der *trans*-Anordnung der Alkinylliganden ist der erhaltene Dialkinylkomplex ein geeigneter Baustein zur Herstellung von starren Oligomer- und Polymerstäben (Schema 18). Die Löslichkeit des weißen Feststoffs in organischen Lösungsmitteln war niedrig, konnte aber durch Ersetzen der Methylphosphanliganden durch *n*Bu-substituierte Phosphane erhöht werden. Die Einführung von Phenylphosphanliganden hatte den gegenteiligen Effekt, und darüber hinaus wiesen die so erhaltenen Dialkinylkomplexe *cis*-Konfiguration auf.

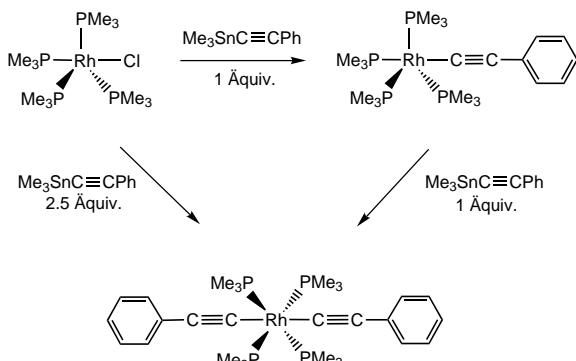


Schema 18. Bildung von starren Rhodiumalkinyl-Stabpolymeren.

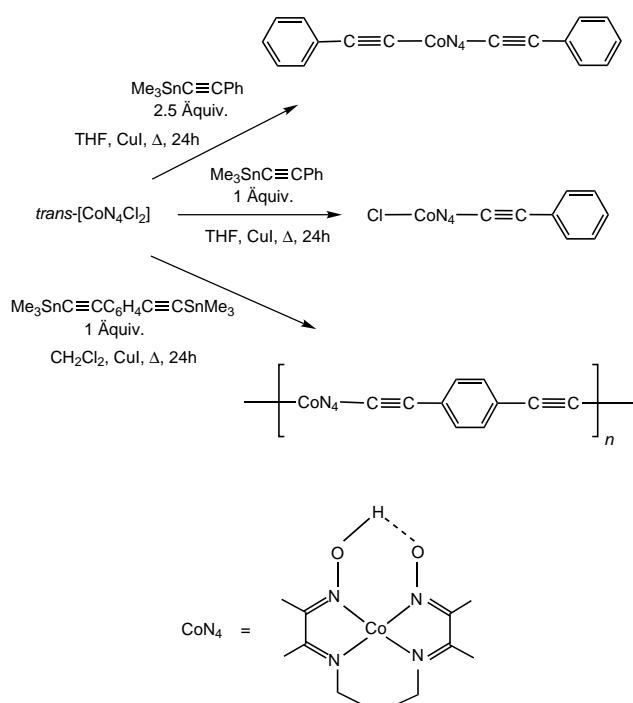
Die Trimethylstannyl-Methode wurde auf die Synthese von Co^{III}-Analoga übertragen, wobei ein N₄-Pseudomakrocyclus zur Stabilisierung des Co-Zentrums nötig war.^[100] Mit diesem Ansatz wurden Mono-, Di- und polymere Alkinyl- σ -Komplexe hergestellt (Schema 19); im IR-Spektrum nimmt die $\nu(\equiv\text{C})$ -Absorption beim Übergang von der Monoalkinyl- zur polymeren Verbindung ab, was auf eine zunehmende π -Elektronenkonjugation hindeutet. Die ähnlich wie bei den Übergangsmetallen der 10. Gruppe beobachtete Abnahme der Bandenmaxima weist auf die metallvermittelte zunehmende Wechselwirkung zwischen den Alkinyleinheiten hin. Dass die Verkleinerung der Peakhöhen jedoch weniger ausgeprägt ist als bei den Analoga der 10. Gruppe spiegelt vermutlich die Kompatibilität der überlappenden Metall- und $\pi(\equiv\text{C})$ -Orbitale wider.

5.2. Synthese durch Eliminierung von Methan

Eine neuartige Methode zur Synthese von Monomeren, Oligomeren und Polymeren, die die direkte oxidative Addition terminaler Alkine an L₄RhMe unter Abspaltung von Methan umfasst, wurde von Marder et al.^[101,102] eingeführt (die Reaktion wird analog zu der von Klein et al.^[103] beschriebenen Synthese von $[\text{Co}(\text{PMe})_4(\equiv\text{CPh})]$ ausgeführt). Dem Ansatz zufolge reagieren terminale Alkine durch oxidative Addition an $[\text{Rh}(\text{PMe})_4\text{Cl}$ glatt unter Bildung von *cis*- $[\text{Rh}(\text{PMe})_4(\equiv\text{CR})(\text{H})]\text{Cl}$.^[104] Die Struktur dieses oktaedrischen Komplexes wurde röntgenkristallographisch analysiert; die Bindungslängen deuten darauf hin, dass keine π -Rückbindung von den Rh-d-Orbitalen in die Alkinyl- π^* -Orbitale

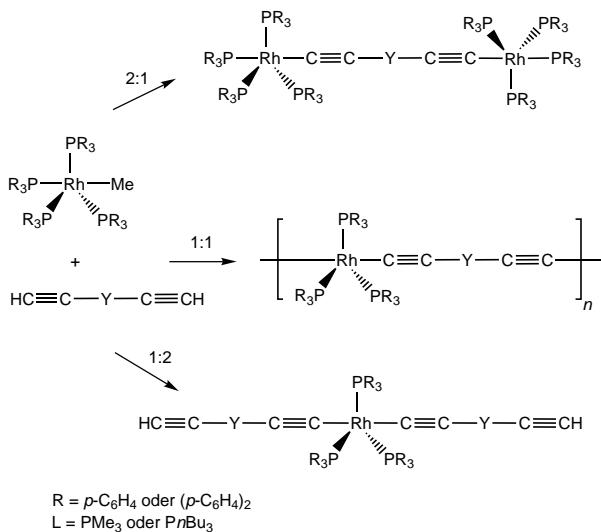


Schema 17. Bildung von Rhodiumalkinylen durch Trimethylstannyllreagentien.



Schema 19. Bildung von Cobaltalkynylverbindungen mithilfe eines pseudomakrocyclischen N_4 -Liganden.

vorliegt. Durch Umsetzung der gleichen Verbindung mit zwei Äquivalenten eines Dialkynylliganden entstehen zweikernige Kationen vom Typ $[Rh(PMe_3)_4(H)(C\equiv C-X-C\equiv C)-Rh(PMe_3)_4]^{2+}$, die sich mit wässriger Base (z. B. KOH) in die neutralen zweikernigen Rh^I -Komplexe $[Rh(PMe_3)_4(C\equiv C-X-C\equiv C)Rh(PMe_3)_4]$ überführen lassen. Die gleiche Synthesestrategie wurde zur Herstellung von Rh^I -Oligomeren und Rh^I -Polymeren unter Eliminierung von Methan und Abspaltung eines Phosphanliganden angewendet (Schema 20). Mit

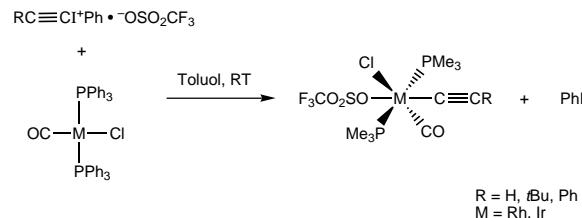


Schema 20. Synthese von Rhodiumalkynyloligomeren und -polymeren unter Eliminierung von Methan und Abspaltung eines Phosphanliganden.

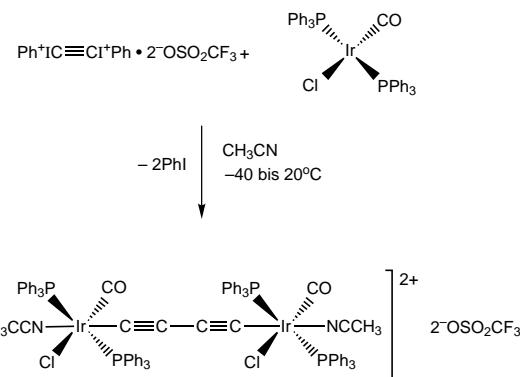
$L = PMe_3$ wurden unlösliche Polymere erhalten; die Polymere mit $PnBu_3$ -Liganden waren zwar löslich, aber nach wie vor schwierig zu charakterisieren. Ebenfalls möglich ist die Polymersynthese ausgehend von $[Rh(PBu_3)_4]BPh_4$, MeLi und 1 Äquivalent $HC\equiv C-C_6H_4-C\equiv CH$.

5.3. Synthese mit Alkinyliodoniumtriflaten

Stang et al. schlugen eine grundlegend andere Methode zur Synthese von Rh - und Ir -Alkinylen vor,^[105] die auf einer Substitution mit Alkinyliodoniumtriflaten an einem quadratisch-planaren Metall(I)-Zentrum beruht. Der Übergangsmetallkomplex wirkt dabei effektiv als Nucleophil und die Iodoniumverbindung als Elektrophil, d. h., man nutzt eine Umpolung der normalen Reaktivität des Alkins und setzt $RC\equiv C^+$ als Synthon ein (Schema 21). Die Ausbeuten der sechsfach koordinierten Rh^{III} - und Ir^{III} -Komplexe sind ausgezeichnet (80–90 %), und die Methode wurde später zur Herstellung von kationischen Dimetall-Diinen weiterentwickelt (Schema 22).^[106] Auf die Synthese anderer Übergangsmetalle wurde der Ansatz bislang nicht übertragen.



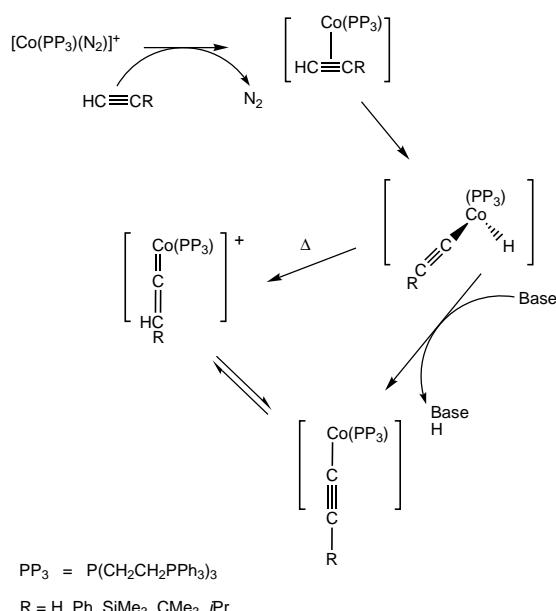
Schema 21. Synthese von Rhodium- und Iridiumalkynen mit Alkinyliodoniumtriflaten.



Schema 22. Bildung kationischer Iridiumdiyne.

5.4. Synthese unter N_2 - oder H_2 -Eliminierung

Bianchini et al. beschrieben einen Syntheseweg zu Co^{III} -Alkinylen unter Eliminierung von Distickstoff.^[107] Der Reaktionsmechanismus wurde eingehend untersucht, insbesondere hinsichtlich der Faktoren, die die σ -Alkinyl/Vinyliden-Umwandlung steuern (Schema 23). Es wurde postuliert, dass unter leicht erfolgender N_2 -Abspaltung eine 16-Elektronen-Spezies entsteht, die mit terminalen Alkinen unter

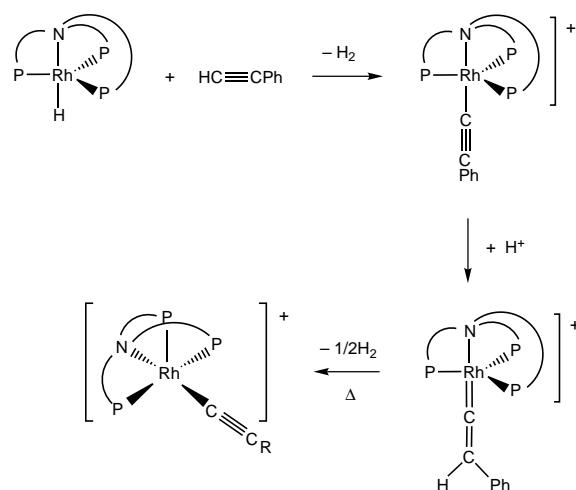


Schema 23. Synthese von Cobaltalkinylen unter N₂-Eliminierung.

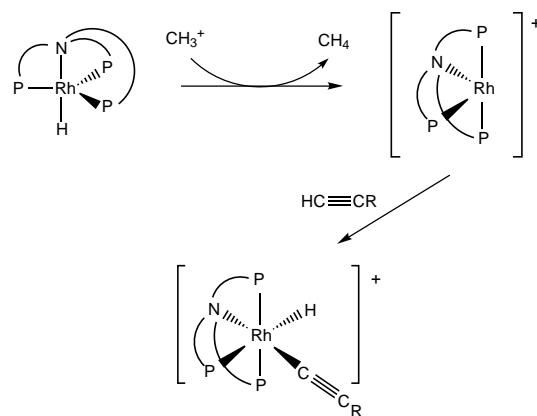
Bildung von Alkin- π -Komplexen (kinetisch kontrolliertes Produkt) oder Vinyliden- π -Komplexen (thermodynamisch kontrolliertes Produkt) reagiert. Auf dem Weg vom π -gebundenen Alkinkomplex zum Vinylidenkomplex durchläuft das System eine dritte Spezies, einen Co^{III}-Hydridoalkinylkomplex, der thermodynamisch stabiler ist als der π -gebundene Alkinkomplex, aber instabiler als der π -gebundene Vinylidenkomplex. Die Temperatur, bei der der Hydridoalkinylkomplex in den Vinylidenkomplex umlagert, hängt entscheidend von den elektronischen Eigenschaften der R-Gruppe ab. Die Stabilität der Hydridoalkinylkomplexe nimmt in folgender Reihe ab: R = SiMe₃ \gg Ph > H \gg CMe₃ > Pr = Pentan. Bis heute unbeantwortet blieb die Frage, ob der Wasserstoff als Proton oder als Hydrid wandert. In analogen Untersuchungen des 16-Elektronen-Rh-Komplexes wurde keine Umwandlung des Hydridoalkinylkomplexes in den Vinylidenkomplex festgestellt, vermutlich weil die Rh-H-Bindung stärker ist als die Co-H-Bindung.^[107]

Im Zuge von Studien zur Umwandlung von Vinylidenliganden synthetisierten Bianchini et al. einige neuartige Rh-Alkinyl- σ -Komplexe durch Einführung stabilisierender vierzähniger Liganden vom Typ NP₃ oder PP₃ (N(CH₂CH₂PPh₂)₃ und P(CH₂CH₂PPh₂)₃) am Rh-Zentrum unter H₂-Eliminierung (Schema 24).^[108] Die Reaktion lässt sich auch unter Methan-Eliminierung durch elektrophilen Angriff von CH₃⁺ (aus MeOSO₂CF₃) auf die trigonal-bipyramidalen Hydride [(NP₃)RhH] und [(PP₃)RhH] ausführen. Das entstehende 16-Elektronen-Kation [(NP₃)Rh]⁺ reagiert mit terminalen Alkinen unterschiedlichen Typs unter Bildung von *cis*-Hydridoalkinylkomplexen von Rh^{III} (Schema 25).^[109] Ursprüngliches Ziel dieser Studien war die Synthese einer neuen Klasse von Vinyliden- und Vinylphosphoniumkomplexen von Rh^I durch elektrophilen Angriff auf das β -C-Atom von σ -gebundenen Alkinylliganden.

Einige neuartige Rh^{III}-Alkinylkomplexe wurden von Werner et al.^[110] im Verlauf ihrer Untersuchungen an Viny-

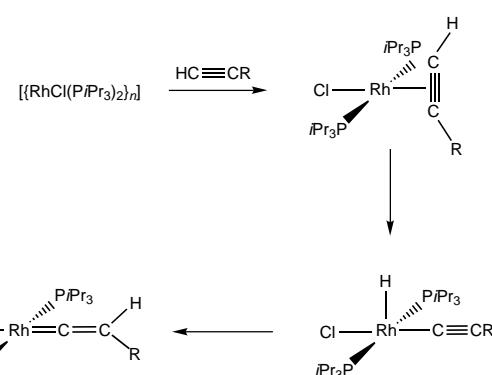


Schema 24. Bildung von Rhodiumalkinylen unter H₂-Eliminierung



Schema 25. Einsatz eines stabilisierenden vierzähnigen Liganden bei der Herstellung von Rhodiumalkinylen.

liden-Übergangsmetallkomplexen synthetisiert. Der hochreaktive Rhodiumkomplex $[(\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2)_n]$ ist eine ausgezeichnete Ausgangsverbindung für solche Reaktionen. Anschließend an die erste Synthesestufe, die Koordination eines terminalen Alkins an das Metallzentrum, erfolgt eine intramolekulare oxidative Addition (Schema 26). Die erhal-



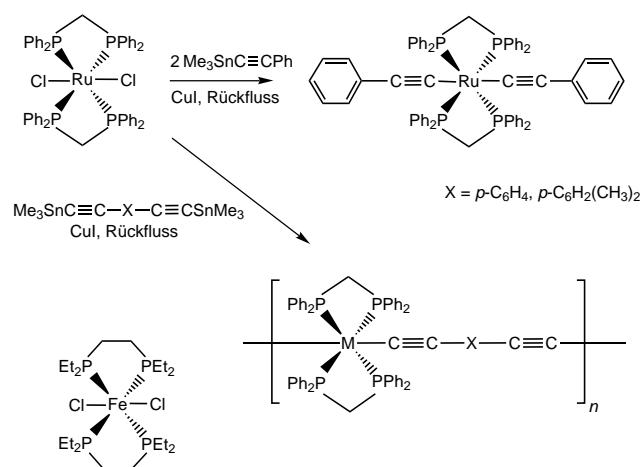
Schema 26. Synthese von Rhodiumalkinylen durch intramolekulare oxidative Addition mit anschließender Vinylidenbildung.

tenen Alkinylhydridorhodium(III)-Komplexe lagern unter Wasserstofftransfer vom Metall zum β -C-Atom des Liganden in Vinylidene um. Die kinetische Stabilität des Produkts ist von der R-Gruppe am Alkinylliganden abhängig. Im Fall von $R = t\text{Bu}$ kann die Reaktion auf der Alkin-Stufe angehalten und der entsprechende Komplex isoliert werden. Mit Buta-1,3-diin und Hexa-1,5-diin als Liganden ließen sich so einige interessante Dimetallkomplexe herstellen.^[111]

6. Metallalkinyle: Fe, Ru, Os

6.1. Cu-katalysierte Trimethylstannylyl-Methode

In einer Erweiterung der Trimethylstannylylalkin-Methode untersuchten Lewis et al. den Einsatz von Fe^{II} ,^[112,113] Ru^{II} ,^[114,115] und Os^{II} ,^[116-118] in monomeren, dimeren und polymeren Alkinylsystemen. Die Methode erwies sich als besonders zuverlässig bei der Synthese von *trans*-konfigurierten Di- und Polyalkinylkomplexen von Ru^{II} (mit den stabilisierenden Liganden Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe) und Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm)), von Os^{II} (mit dppm) und von Fe^{II} (mit Diethylphosphanylethan (depe)) (Schema 27 und Abbildung 1). Die Fe-Komplexe konnten ausschließlich



Schema 27. Synthese von Alkinyle von Übergangsmetallen der 8. Gruppe mit Trimethylstannylylreagentien.

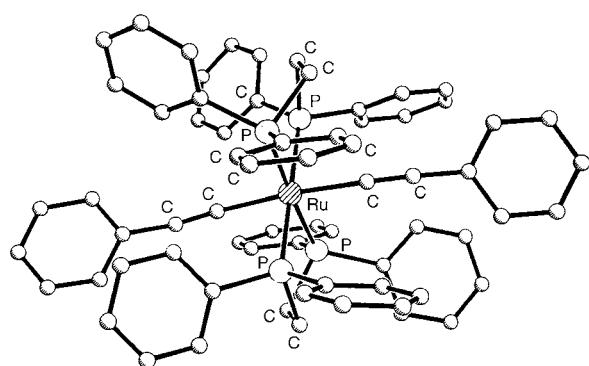


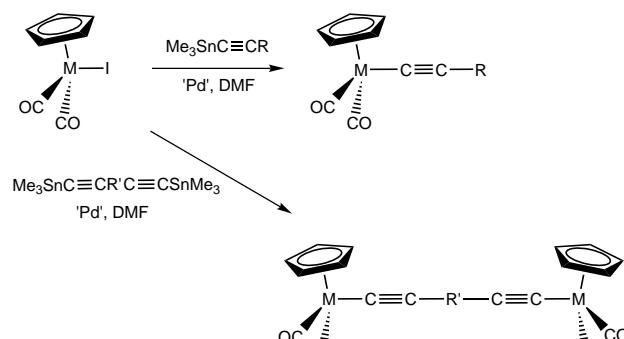
Abbildung 1. Molekülstruktur von $[\text{Ru}(\text{dppe})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2]$.^[114]

mit depe, die Os-Komplexe mit dppm als chelatbildendem Liganden stabilisiert und isoliert werden. Die Komplexe sind in organischen Lösungsmitteln löslich, wobei die Löslichkeit sowie die Kettenlänge des Polymers ($M_w = 173\,000$) durch Einführung von Xylo-Spacergruppen erhöht wird. Entscheidende Punkte für das Erreichen eines hohen Polymerisationsgrades sind die Reinheit der Ausgangsverbindungen und die Einhaltung der 1:1-Stöchiometrie. Generell weisen die Ru-dppm-Polymeren, die mit dieser CuI-katalysierten Methode in löslicher Form zugänglich sind, höhere Polymerisationsgrade ($M_w > 55\,000$) auf als die entsprechenden dppe-Polymeren. UV/Vis-Spektren der Eisendialkinylspezies weisen auf eine stärkere $d_{\pi-\pi^*}$ -Überlappung als in den analogen Verbindungen mit Übergangsmetallen der 10. Gruppe hin. Ausgehend von Dihalogenid-Reagentiengemischen als Ausgangsverbindungen werden allerdings keine Monoalkinylkomplexe erhalten, sondern gewöhnlich mono- und disubstituierte Produkte, die eine aufwändige Aufarbeitung erfordern.

Es soll erwähnt werden, dass ähnliche Mono- und Dialkinylkomplexe von Ru^{II} mit CO und PEt_3 als Liganden durch Umsetzung von trans - $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$ mit $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ zugänglich sind.^[119]

6.2. Pd-katalysierte Trimethylstannylyl-Methode

Lo Sterzo et al. setzten die Trimethylstannylyl-Methode in der mehrstufigen Synthese von Fe- und Ru-Alkinylkomplexen unter Verwendung von Cyclopentadienyl-Halbsandwichkomplexen ein. Die Metallkomplexe, die anstelle der voluminösen Phosphane Carbonyl- und Iodoliganden enthalten, wurden hierzu mit Trimethylstannylylalkinylen gekuppelt (Schema 28).^[120-123] Besonders zu bemerken ist der Einsatz von katalytischen Mengen Palladium, üblicherweise in Form von 5 Mol-% $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, in DMF als Lösungsmittel bei Raumtemperatur. Tatsächlich fand man, dass die Kupplungsreaktion (in der organischen Synthese als Stille-Reaktion bekannt^[124,125]) in Abwesenheit des Katalysators selbst unter drastischen Bedingungen nicht zur Produktbildung führt, und auch Zugabe von PdCl_2 zur Reaktionsmischung



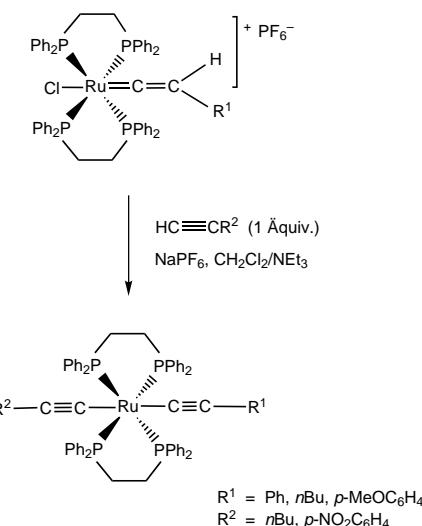
$M = \text{Fe, Ru}; R = \text{H, Alkyl, Ph}; R' = -, \text{Thiophen}$

Schema 28. Bildung von Metallalkinyl-Halbsandwichkomplexen durch Palladium-katalysierte Trimethylstannylyl-Methode.

keinen Effekt hat. Daraus wurde geschlossen, dass Pd^0 als einzige katalysierende Spezies für die M-C-Kupplung infrage kommt. Gestützt wird diese Annahme durch die Beobachtung, dass $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ hinsichtlich Umsatz der Ausgangsverbindung und Reaktionsgeschwindigkeit genauso effizient wirkt wie $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$. Ein leichter Überschuss von Stannan reduziert zunächst den $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ -Komplex in situ unter Bildung einer Pd^0 -Spezies, die dann in den Katalysezyklus eintritt; ein Nachteil der Verwendung von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ist das mögliche Auftreten von Nebenreaktionen, z.B. Substitution von CO-Liganden durch PPh_3 . Fischer et al.^[126, 127] setzten übrigens ähnliche Stille-Kupplungen zur Bildung von Heterodimetallkomplexen mit Propinyliden- und Pentadiinylidenbrücken ein (siehe Abschnitt 8). Die Rolle der Palladiumkatalyse bei der C-C- und M-C-Kupplung mit besonderem Schwerpunkt auf der Alkinchemie hat Lo Sterzo in einer 1999 publizierten Arbeit zusammengefasst.^[128]

6.3. Synthesen über Vinylidenbildung

Ein effizienter mehrstufiger Ansatz nach Dixneuf et al. zur Synthese von Mono- und unsymmetrischen Dialkylrutheniumkomplexen verläuft über eine Vinyliden-Zwischenstufe.^[129–133] Aus ersten Experimenten war hervorgegangen, dass *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ terminale Alkine unter Bildung von meist stabilen isolierbaren Vinylidenkomplexen in ausgezeichneter Ausbeute aktiviert (Schema 29). Entscheidend für die Bildung einer 16-Elektronen-Ru-Zwischenstufe im ersten Reaktionsschritt, der Substitution eines Chloridliganden, ist ein Zusatz von NaPF_6 . Der Vinylidenkomplex wird anschließend unter Bildung des *trans*-Chloroalkinylmetallkomplexes deprotoniert, entweder säulenchromatographisch an Aluminiumoxid oder besser durch Zugabe von DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) (1 Äquiv.) in CH_2Cl_2 . Beide Schritte, Chloridsubstitution und Deprotonierung, werden unter Röhren bei Raumtemperatur ausgeführt. Überraschenderweise war es unter diesen Bedingungen nicht möglich, zwei Alkinylgruppen direkt an das Metall zu binden (wie bei den von Lewis et al. eingesetzten Sn-Methoden), vielmehr waren zu einer solchen Synthese der Zusatz von Triethylamin und einer zusätzlichen Menge an Alkinylligand

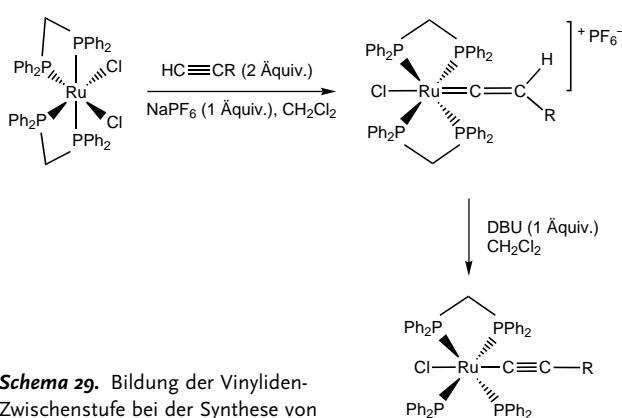


Schema 30. Bildung unsymmetrischer Dialkylrutheniumkomplexe.

(3 Äquiv.) nötig. Unter den Bedingungen gelang die Herstellung von unsymmetrischen Dialkyl-Ru^{II}-Komplexen ausgehend von dem Monovinylidenkomplex (Schema 30).

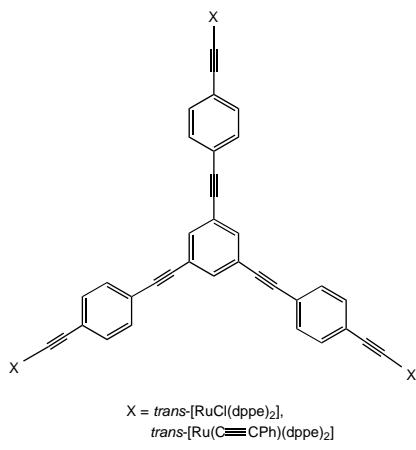
Mit dieser Methode oder durch ihre Kombination mit der Trimethylstannylierung wurde innerhalb von zwei bis drei Jahren eine breite Vielfalt symmetrischer und unsymmetrischer Ru^{II}- und Os^{II}-Dialkyl-Komplexe hergestellt. Zentrale Aspekte dieser Forschung betrafen: 1) die Beeinflussung der Bindungssituation und der spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften der Komplexe durch Variation von elektronenschiebenden und -ziehenden Liganden, 2) Studien der nichtlinearen optischen Eigenschaften und 3) Synthese von Elektronentransfer-/gemischtvalenten Komplexen.

- zu 1) Es ließ sich zeigen,^[117] dass beide, der Alkinylligand und der Hilfsligand, die Oxidierbarkeit des Metallzentrums bestimmen; anhand von Änderungen der UV/Vis-Spektren wurde der Einfluss elektronenziehender und elektronenschiebender Liganden demonstriert.
- zu 2) Die Studien zu nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung konzentrierten sich auf unsymmetrische Derivate. Grundlegende Voraussetzungen für hohe Hyperpolarisierbarkeiten zweiter Ordnung (β) sind:^[13] a) eine asymmetrische Ladungsverteilung durch sehr starke Donor- und Acceptor-substituenten in *para*-Stellung zueinander, b) die Fähigkeit zur π -Elektronenkonjugation und c) eine optimierte Konjugationslänge der π -Elektronen. Metall-Alkinyl- σ -Komplexe wurden als aussichtsreiche Kandidaten eingestuft, um diese Anforderungen zu erfüllen. Aufbauend auf den von Dixneuf et al. angewendeten Methoden synthetisierten Humphrey et al. eine Reihe von stabförmigen Ru^{II}-Alkinyl- σ -Komplexen mit unterschiedlich substituierten Alkinylliganden und führten damit systematische Studien der nichtlinearen optischen Eigenschaften aus.^[134–138] Anhand von Messungen, z.B. mit der Pulvertechnik nach Kurtz, EFISH



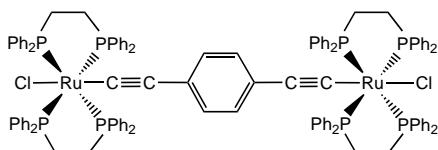
Schema 29. Bildung der Vinyliden-Zwischenstufe bei der Synthese von Alkinylrutheniumkomplexen.

(„electric field induced second harmonic generation“, feldinduzierte Frequenzverdoppelung), Hyper-Rayleigh-Streuung, und semiempirischen Rechnungen, z.B. mit ZINDO, kamen die Autoren zu folgenden Ergebnissen: a) Es existiert ein nichtadditiver Effekt der *trans*-ständigen Liganden; b) der β -Wert nimmt durch Einführung eines starken Acceptor-substituenten beträchtlich zu; c) mit zunehmender Kettenlänge steigt β signifikant; d) bei Verwendung von 1,3,5-substituierten Arylbrücken (Bildung von Dendrimeren) wird offenbar eine effizientere NLO-Antwort erhalten als mit linearen Polymeren. Andere Studien^[139,140] zu den NLO-Eigenschaften dritter Ordnung eines Ru^{II}-Alkinyl-Dendrimers (Schema 31), das mit der gleichen Synthesemethode hergestellt wurde, ergaben, dass a) die optische Transparenz erhalten bleibt, b) die Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung (γ) nichtlinear zunimmt und c) ein drastischer Anstieg der Zweiphotonenabsorption auftritt.



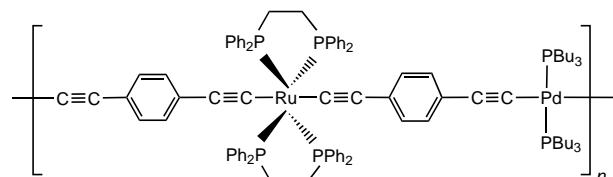
Schema 31. Octopolare Alkinylrutheniumkomplexe.

zu 3) M^{II}-Alkinyl-Dimetallkomplexe (M = Fe, Ru, Os) wurden als Modellsysteme herangezogen, um eine mögliche Kommunikation zwischen den Metallzentren zu untersuchen. Das Cyclovoltammogramm des in Schema 32 dargestellten verbrückten Dirutheniumkomplexes zeigt zwei reversible Einelektronen-Redoxwellen, entsprechend der Bildung des mono- (Ru^{III}/Ru^{II}) und dikationischen Systems (Ru^{III}/Ru^{III}). Der Abstand von 360 mV deutet auf eine Kommunikation zwischen den Rutheniumzentren über die 1,4-Diethinylbenzolbrücke hin.^[131] In umfangreichen Studien^[118] zweikerniger Metall-Alkinyl- σ -Komplexe mit Fe-, Ru- und Os-Zentren wurde der Einfluss unterschiedlicher



Schema 32. Dimetallalkyne als Modellverbindungen zur Untersuchung von Elektronentransfereigenschaften.

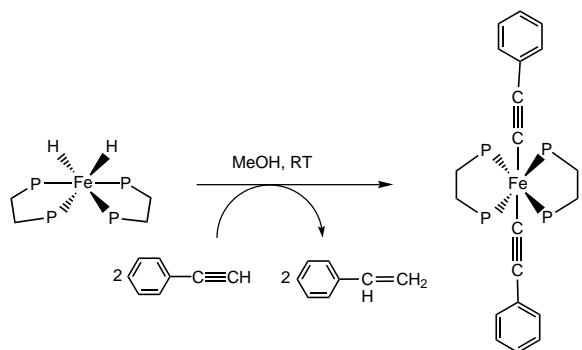
Diethinylspacer (1,4-Benzol, 1,3-Benzol, 2,5-Xylool, 2,5-Pyridin und 2,5-Thiophen) untersucht. Elektrochemische, coulometrische und optische Absorptionsmessungen zeigen, dass die Kommunikation zwischen den Metallzentren vom Brückentyp (die stärkste Kommunikation tritt mit dem Thiophenspacer auf) oder den endständigen Metallfragmenten beeinflusst wird; die gemischtvalenten, oxidierten Komplexe weisen eine delokalisierte Allenyliden-Struktur auf und können nach Robin und Day als gemischtvalente Verbindungen der Klasse II eingestuft werden.^[141] Für ähnliche Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen den Metalleinheiten und dem organischen Fragment synthetisierten Wolf et al.^[142] Ru^{II}-Mono- und Ru-Bis(oligothienylalkinyl)-Komplexe mithilfe eines zweistufigen Ansatzes (Kombination aus Vinyliden-Methode und CuI-katalysierter Bu₃SnC≡CR-Methode). Elektronenspektren und Cyclovoltammogramme deuten darauf hin, dass das π -System des konjugierten Oligothienylliganden eine starke Wechselwirkung mit dem Metallzentrum eingeht. Durch die Rückbindung der Ru^{II}-Gruppe wird die Energie des π - π^* -Übergangs im Oligothienylliganden abgesenkt, wobei die Oxidation von Ru^{II} zu Ru^{III} eine weitere Absenkung bewirkt. Die Reversibilität der Ru^{II/III}-Oxidationswelle erhöht sich mit zunehmender Länge des Liganden, was darauf hindeutet, dass die Stabilisierung der Ru^{II}-Spezies auf einer Delokalisierung positiver Ladung vom Metall auf den Oligothienylligand beruht. Dixneuf et al. kombinierten ihren ursprünglichen Ansatz zur Synthese von Ru-Alkinyl-Komplexen mit dem für die Übergangsmetalle der 10. Gruppe relevanten Cu-katalysierten Dehydrohalogenierungsprozess für die Herstellung einer Heterodimetallpolyinverbindung mit alternierenden Ru(dppe)₂- und Pd(PnBu₃)₂-Einheiten im Polymergerüst (Schema 33).^[131] Es ist das erste Beispiel eines Polymers (M_w ca. 15 000) mit einer gemischten Koordinationsumgebung (d⁶/d⁸). Elektrochemische Messungen zeigen nur eine einzige Redoxwelle für das Ru^{II}/Ru^{III}-Paar; dies deutet darauf hin, dass keine Kommunikation zwischen den Ru-Zentren über die Pd-Brücken vorliegt und diese somit als isolierende Einheiten aufzufassen sind.



Schema 33. Heterodimetall-Polyinkomplex durch Kupfer-katalysierte Dehydrohalogenierung.

6.4. Synthesen über Komplexe mit molekularem Wasserstoff

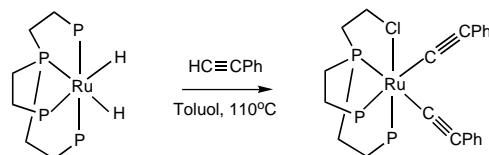
Dihydridokomplexe von Fe^{II} wie *cis*-[FeH₂(P-P)₂] (P-P = R₂PCH₂CH₂PR₂; R = Me, Et, nPr)^[143,144] sind basisch und können durch Alkohole unter Bildung von Komplexen mit



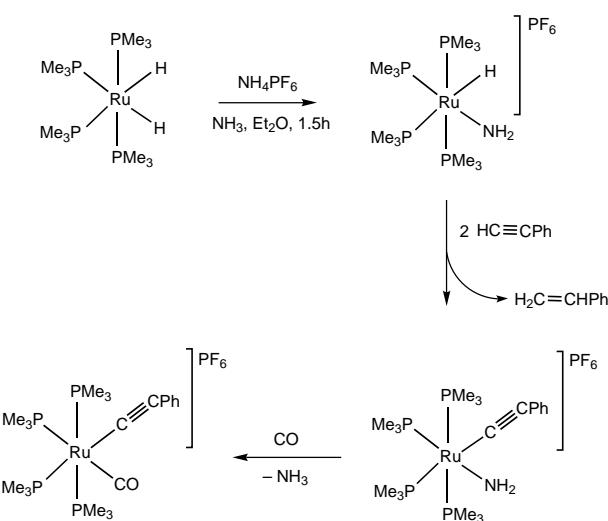
Schema 34. Bildung eines Dialkynyleisenkomplexes durch H_2 -Eliminierung.

molekularem Wasserstoff reversibel protoniert werden. Solche Komplexe lassen sich durch eine Vielzahl von Nucleophilen (z. B. Cl^- , PR_3) unter Abgabe von H_2 glatt substituieren.^[145,146] Terminale Alkine sind hinreichend acydisch, um die Protonierung des Dihydridokomplexes zu ermöglichen; im ersten Reaktionsschritt entsteht dabei zunächst das Alkinylhydridometall und im zweiten das Dialkynylmetall (Schema 34).^[147] Die Bildung von Styrol als Nebenprodukt lässt darauf schließen, dass das terminale Alkin nicht nur als Protonenquelle dient, sondern auch zur Entfernung von H_2 . Die erhaltenen Dialkynylkomplexe erwiesen sich als Vorstufen zu Oligomeren oder Polymeren. Hohe Drücke ermöglichen die bevorzugte Bildung von Monoalkynylkomplexen. Bei 800 mPa stieg die Ausbeute von 8% auf 95% bei einer Verkürzung der Reaktionszeiten von 24 h auf 30 min. Daraus wird geschlossen, dass das Aktivierungsvolumen für die Bildung der Monoalkynylhydridospezies groß und negativ ist und ein zunehmender Druck die Bildung des Komplexes mit molekularem Wasserstoff erleichtert, was wiederum die Geschwindigkeit der Alkin-Substitution erhöht.

Bianchini et al. nutzten ebenfalls diese Methode; sie verwendeten den *cis*-Hydrido- Ru^{II} -Komplex $[(\text{PP}_3)\text{RuH}_2]$ ($\text{PP}_3 = \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) als Katalysator-Vorstufe für die regio- und stereoselektive Dimerisierung von $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ ^[148] (Schema 35). Mechanistischen Untersuchungen zufolge verläuft die Reaktion über folgende Stufen: 1) Insertion von 1-Alkin in eine Ru-H-Bindung; 2) reduktive Kupplung von Hydrid mit σ -Vinylgruppen; 3) Substitution des entstehenden Alkens durch 1-Alkin; 4) Hydroruthenierung von 1-Alkin; 5) σ -Metathese zwischen einer C_{sp}^2 -H- und einer Ru- C_{sp}^2 -Einheit.



Schema 35. Synthese von Rutheniumdialkynylen unter Anwendung eines stabilisierenden vierzähligen Phosphanliganden.



Schema 36. Bildung von Rutheniumalkinylen aus Dihydridokomplexen.

Der allgemeine Syntheseweg bei der Umsetzung von Dihydridorutheniumkomplexen mit Alkinen über kationische Zwischenstufen ist in Schema 36 dargestellt.^[149] Die Ausbeuten der moderat luftstabilen Komplexe sind praktisch quantitativ, und die *cis*-Dialkinylen lassen sich auf gleiche Weise herstellen. Bemerkenswert ist, dass die Substitution des kationischen Komplexes bei Raumtemperatur abläuft, während zur Substitution des neutralen Komplexes $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4(\text{H})(\text{H})]$ erhitzt werden muss. Die kationische Zwischenstufe katalysiert die Alkinylidimerisierung unter ausschließlicher Bildung des *Z*-Isomers. Den gleichen Reaktionsweg, d. h. die Bildung von Mono- und Dialkinylen über Metallhydrid-Zwischenstufen, beobachteten Oro et al. in analogen Synthesen mit Osmium.^[150]

6.5. Natriummethoxid-Methode

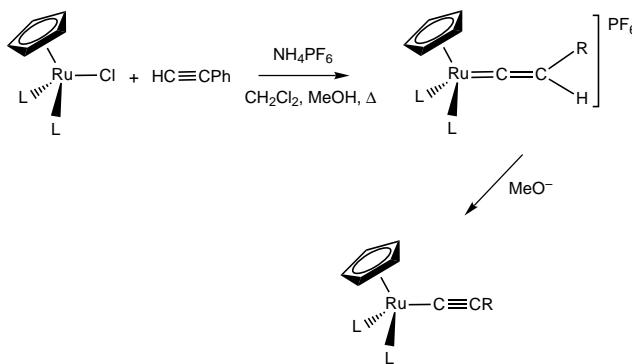
Ein effizienter Syntheseweg zu Eisenalkinylen unter Anwendung von Methoxid wurde von Field et al. entwickelt.^[151] Das Metallalkinyl wird durch Zugabe des terminalen Mono- oder Dialkinylliganden zu einer Lösung von frisch geschnittenem Natrium in Methanol und anschließende tropfenweise Zugabe des Eisenhalogenidkomplexes in zufrierenden stellenden Ausbeuten erhalten. Der Ansatz wurde zur Herstellung einer Reihe von zweikernigen Fe^{II} -Dialkinylen genutzt.^[118] Wie dabei festgestellt wurde, ist die Einhaltung der exakten Stöchiometrie entscheidend für eine erfolgreiche Synthese. Nur bestimmte verbrückende Dialkinylliganden konnten angewendet werden, und Versuche zur Synthese der Ru- und Os-Analoga führten zur Zersetzung der *trans*-Dialkinylenkomplexe.

Mit dieser Methode konnte unter Einsatz eines vierzähligen makrocyclischen tertiären Aminliganden (16-TMC = 1,5,9,13-Tetramethyl-1,5,9,13-tetraazacyclohexadodecan) eine Reihe von Ru^{II} - und Ru^{III} -Dialkinylen- σ -Komplexen hergestellt werden.^[152] Wegen der optischen Transparenz des N_4 -Liganden im UV/Vis-Spektralbereich lassen sich die

elektronischen MLCT- und LMCT-Übergänge durch optische Spektroskopie messen. In den IR-Spektren werden energetisch tiefliegende $\nu(C\equiv C)$ -Streckschwingungen beobachtet, und wegen der starken σ -Donoreigenschaften des tertiären Aminliganden, die eine beträchtliche π -Rückbindung vom Metall zum Alkinyl zur Folge haben, werden hochoxidierte Spezies wie $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{C}\equiv\text{CAr})_2]^{2+}$ kinetisch stabilisiert. Die Oxidation der Ru^{II} -Alkinylkomplexe führt zu niederenergetischen UV/Vis-Absorptionsbanden mit Schwingungsstruktur, die vorläufig $\pi_{\text{d}}(\text{ArC}\equiv\text{C}) \rightarrow \text{d}_{\pi\pi}(\text{Ru}^{\text{III}})$ -LMCT-Übergängen zugeordnet wurden.

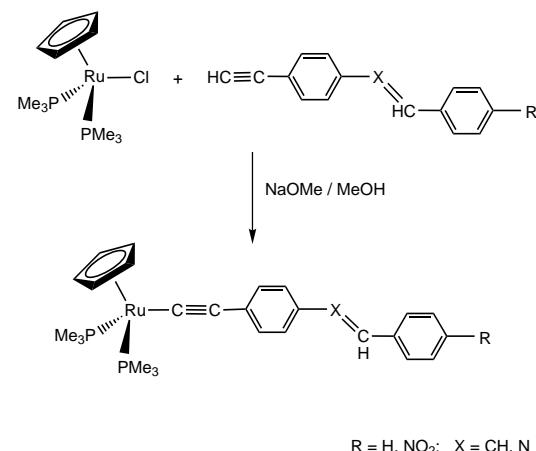
6.6. Cyclopentadienyl- und Arenruthenium(II)-alkinyle

Vor allem wegen ihrer einfachen Synthese handelt es sich bei den Alkinylcyclopentadienylruthenium- σ -Komplexen (sowie den Os-Analoga) um sehr gut untersuchte Verbindungen.^[153] Ein häufig angewandter Syntheseweg beruht auf der Umsetzung des Ru-Halogenids (meist des Chlorids) mit einem terminalen Alkinylliganden unter Bildung des Vinylidenkations, das zwar isoliert werden kann, oft aber *in situ* mit Methoxid zur Bildung der σ -Alkinylprodukte in guten Ausbeuten deprotoniert wird (Schema 37).^[154-156] Die Komplexe



Schema 37. Synthese von Alkinylcyclopentadienylruthenium- σ -Komplexen.

sind hauptsächlich wegen ihrer potenziellen nichtlinearen optischen Eigenschaften ins Blickfeld gerückt, nachdem gezeigt worden war, dass die Elektronendonoreigenschaften der Rutheniumeinheit die molekulare Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung begünstigt.^[157] Lin et al. verknüpften unterschiedlich lange Ketten und eine Reihe von Konjugationsbrücken, z.B. konjugierten Pyridin-,^[158,159] Thienyl- oder Pyridylmetalleinheiten,^[160] mit dem Ru-Zentrum. Sie konnten zeigen, dass bei Pyridiniumderivaten ein effizienter Ladungstransfer vom Ruthenium-Donor auf den organischen Acceptor auftritt. Darüber hinaus synthetisierten Jia et al.^[161] eine Reihe von Ru-Dimetallkomplexen (Cp^*Ru), die mit C_5H und verwandten Liganden verbrückt waren und vollständig konjugierte Strukturen aufwiesen, während Bruce et al. ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2$ -überdachte C_4 -Ketten mit fünf Oxidationszuständen beschrieben.^[162]

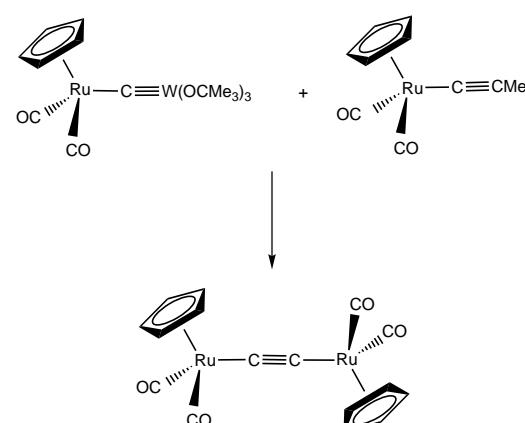


Schema 38. Alkinylruthenium-Halbsandwichkomplexe für Messungen nichtlinearer optischer Signale.

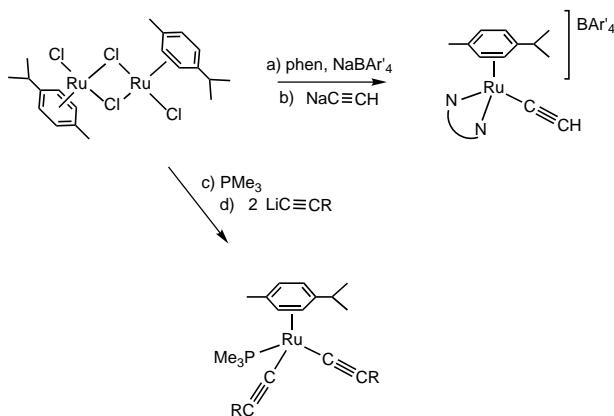
Humphrey et al. beschrieben systematische NLO-Studien an ($\eta^5\text{C}_5\text{H}_5$)Ru-Komplexen mit variablen Phosphan- und σ -Alkinylliganden (Schema 38).^[163-165] Die Komplexe wurden als Donor-Acceptor-Verbindungen eingestuft und dementsprechend besonders hinsichtlich ihrer nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung vermessen. Den Untersuchungen zufolge beruht ein Anstieg der Hyperpolarisierbarkeit auf folgenden Trends: 1) Zunahme der Elektronendichte am Metallzentrum (Ersatz von PPh_3 durch PMe_3); 2) Zunahme der Acceptorstärke des Alkinylarens (Ersatz von H durch NO_2); 3) Verkürzung der Bindungslänge zwischen dem Metall und dem C-Atom des Alkinylliganden; 4) optimale Orientierung der Alkinylarenguppe.

Ethindiyolverbrückte Dimetallkomplexe wurden mithilfe einer neuartigen Alkinmetathese zwischen $-\text{W}\equiv\text{C}-$ und $-\text{C}\equiv\text{CMe}$ -Einheiten hergestellt (Schema 39), mit der die Einführung einer Reihe von Metallen gelang (Weiteres zur Alkinmetathese in Abschnitt 10.6).^[166]

Verhältnismäßig wenig ist über die weitgehend instabilen (Aren) Ru^{II} -Alkinyle bekannt.^[167] Neuere Veröffentlichungen^[168,169] beschreiben die Synthese kationischer Monoalkinylkomplexe und eines neutralen Dialkinylkomplexes



Schema 39. Bildung von Ethindiy-Dimetallkomplexen durch Alkinmetathese.



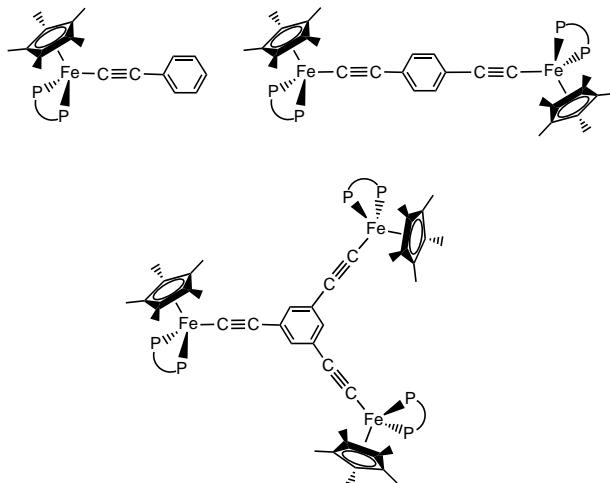
Schema 40. Synthese von Arenrutheniumalkinylen.

(Schema 40). Die Bildung der kationischen Komplexe verläuft über die nichtisolierte Zwischenstufe $[\text{RuCl}(\text{cym})(\text{phen})]\text{BAR}'_4$ (cym = Cymol, phen = Phenanthrolin), aus der nach Zugabe von Natriumacetylid im Überschuss und 12-stündigem Röhren der Alkynylkomplex erhalten wird. Zur Umsetzung substituierter Alkine wurden die entsprechenden Lithiumacetylide verwendet, und die Reaktivität konnte durch Substitution des Chloridligand durch den labileren Triflatliganden gesteigert werden. Die Dialkynylverbindung ließ sich mit einem Überschuss an Lithiumphenylacetylid erhalten. Der pseudotetraedrische „Klavierhockerkomplex“ weist einen Winkel zwischen den Alkynylgruppen auf, der dem entsprechenden Winkel in den Pinzettenskomplexen mit Metallocenfragmenten von Übergangsmetallen der 4. Gruppe ähnelt (siehe unten), und möglicherweise als Metalloligand infrage kommt.

6.7. Cyclopentadienyleisen(II)-alkinyle

Ein großes Interesse gilt gegenwärtig der Entwicklung einer molekularen Elektronik und insbesondere „molekularer Drähte“. Der intramolekulare Elektronentransfer über längere Entferungen spielt eine große Rolle in Teilbereichen der Biologie, der Festkörperchemie und der Materialwissenschaften. Zur Untersuchung der Elektronenleitung zwischen verbrückten Übergangsmetallzentren wurde häufig auf konjugierte, Alkynyl-verbrückte $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})$ -Einheiten zurückgegriffen.^[23, 170–175] In einer Reihe von Arbeiten beschrieben Lapinte et al. die Synthese und Charakterisierung metallorganischer Moleküle mit einer, zwei und drei elektronenreichen $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})$ -Einheiten, die über einen Ethinylspacer mit einer Arengruppe verbunden sind (Schema 41). Zur Synthese dieser Verbindungen werden ähnlich bei den Ru-Analoga (siehe Abschnitt 6.6) terminale Alkine mit $[\text{M}-\text{X}]$ -Komplexen in Gegenwart eines Halogenidionen-Acceptors unter Bildung der Vinylidenspezies umgesetzt und diese anschließend mit Base deprotoniert.

Eine Pd/Cu-katalysierte Kreuzkupplung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ (10 Mol-%), CuI (20 Mol-%), HNiPr_2 , 50–85 °C wurde ebenfalls zur Synthese solcher Halbsandwichkomplexe angewendet.^[175–177] Die Komplexe können durch Oxidation stabi-



Schema 41. Cyclopentadienyleisen(II)-alkinyle.

lisiert werden, sodass eine breite Palette an gemischvalenten Spezies mit konjugierten Kohlenstoffbrücken unterschiedlicher Länge isoliert wurde. Die stufenweise und unabhängige Oxidation der einzelnen Metallzentren kann zur Herstellung von Verbindungen mit mehreren Oxidationszuständen genutzt werden. Aus detaillierten Studien ergeben sich folgende Befunde: 1) Eine direkte Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung zwischen Spacer und Metall unterstützt die elektronische Koppelung, 2) die Elektronendelokalisierung ist über 12–15 Å ausgedehnt, 3) es existieren magnetische Wechselwirkungen im Nanometerbereich, und 4) die Geschwindigkeit des intramolekularen Elektronentransfers kann durch molekulare Eigenschaften wie Konformationsänderungen und Elektronendichte gesteuert werden. Die Elektronendichte ist auch nach der Oxidation im Wesentlichen am Eisenzentrum lokalisiert, das durch den sterischen Anspruch der Liganden in $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})$ effektiv abgeschirmt wird. Hinsichtlich ihrer NLO-Eigenschaften weisen die Komplexe passable Hyperpolarisierbarkeiten zweiter Ordnung auf. Die NLO-Aktivität wird durch Einelektronenredoxprozesse gesteuert, was die Anwendung in schaltbaren NLO-Materialien ermöglichen könnte.^[178]

Der Einfluss der Länge der konjugierten Brücke wurde anhand von Verbindungen vom Typ $[\text{Fp}^*-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Fp}^*]$ ($n = 1–4, 6$; $\text{Fp}^* = \eta^5-(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$) untersucht.^[179, 180] Die oligomeren Komplexe wurden durch Cu-katalysierte oxidative Kupplung hergestellt. Beispielweise war das Dodecahexinidyllderivat ($n = 6$), die Verbindung mit der längsten Brücke, durch oxidative Dimerisierung des Hexatriinylkomplexes in Gegenwart einer katalytischen Menge CuCl-TMED zugänglich. Einer Kristallstrukturanalyse zufolge liegt eine nahezu lineare, leicht verdrehte Struktur vor; über Studien zur elektronischen Kommunikation wurde bislang nicht berichtet.

7. Metallalkinyle: Mn, Re

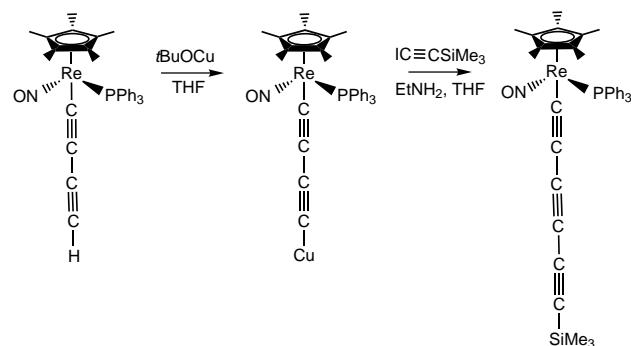
Die Forschung zu Alkynylkomplexen mit Übergangsmetallen der Gruppe 7 konzentrierte sich in den letzten Jahren

auf Ketten aus sp-hybridisierten C-Atomen zur Verbrückung zweier Metallzentren, meist Re. Bereits 1968 wurden Alkinyl- σ -Komplexe von Re^I durch Behandlung von Bromocarbonylrheniumkomplexen mit lithiumorganischen Reagentien erhalten, wenn auch in sehr geringer Ausbeute.^[181] Versuche zur Übertragung der Methode auf die Synthese analoger Mn-Komplexe blieben allerdings erfolglos. Die erste Alkinylcarbonyl- σ -Komplex von Mn^I wurde 1982 durch Reaktion des Pentacarbonylmanganat-Anions mit einem Salz des Triphenyl(phenylethynyl)phosphonium-Ions synthetisiert.^[182] Darauf aufbauend wurden mehrere Methoden zur Synthese neuer Mn^I-Alkinyl- σ -Komplexe entwickelt^[183]:

- 1) Reaktion von Bromomangancarbonylen mit Ag^I- und Cu^I-Alkinylen: eine brauchbare Methode, allerdings mit dem Nachteil, dass mit abnehmender Zahl der CO-Liganden in den Komplexen auch die Labilität der Mn-Br-Bindungen abnimmt und folglich die Reaktionszeiten länger werden.
- 2) Reaktion von Perchloromangancarbonylen mit 1-Alkinen und Base: Die Methode führt zu niedrigen Ausbeuten, die in einigen Fällen jedoch durch Zugabe von NEt₃ als Base verbessert werden können.
- 3) Substitution von CO in Alkinyl- σ -Komplexen: nützliche Methode für die Synthese und Isolierung neuartiger Mn-Phosphanalkinylkomplexe.

Verbindungen, in denen „drahtförmige“ ungesättigte Ketten aus Kohlenstoffatomen zwei Metallzentren überbrücken, sind sowohl aus anwendungstechnischer Sicht wie auch für die Grundlagenforschung interessant.^[9,184–186] Gladysz et al.^[187–190] entwickelten Methoden zum Aufbau längerer Ketten aus sp-hybridisierten C-Atomen, die als Modelle für Carbin, ein polymeres Kohlenstoffallotrop mit sp-hybridisierten C-Atomen, gelten. Eine Reihe von Synthesestrategien wurde zur Herstellung von Ketten mit einer geraden oder (weitaus seltener) ungeraden Zahl von Kohlenstoffatomen entwickelt. Ausgehend von der sterisch anspruchsvollen chiralen Rheniumendgruppe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]$, einem starken π -Donor, werden chirale Alkine durch konventionelle Reaktionen organischer terminaler Alkine koordiniert und durch Homokupplung verknüpft (Eglington-Kupplung, Cu(OAc)₂ in Pyridin) (Schema 42).^[191] Auf diese Weise sind homologe C₈-,

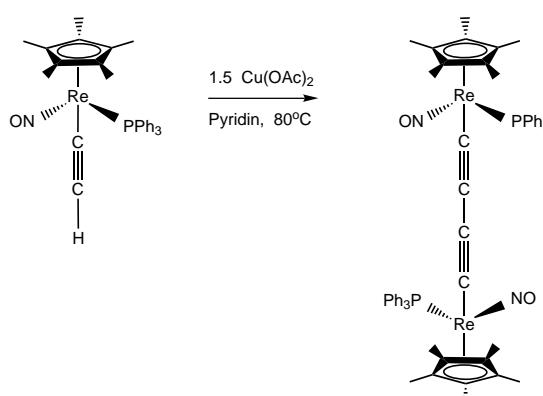
C₁₂-, C₁₆- und C₂₀-Spezies neben Produkten der Kreuzkupplung von Ethinyl- und Butadiinylkomplexen mit C₆-Spezies zugänglich. Die Glaser-Kupplung mit O₂/CuCl als Katalysatorsystem erwies sich als weniger effektiv. Bei der Synthese von 1,3,5-Hexatriinyl- und 1,3,5,7-Octatetrainylkomplexen spielte die Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion eine Rolle,^[192,193] bei deren Anwendung auf einer vorgelagerten Stufe ein Cu-Alkinylkomplex entsteht und auf Lithiierungsreagentien verzichtet werden kann (Schema 43). Es wurde vermerkt, dass die jeweils beste Methode zum Aufbau von C≡C-Bindungen schwierig vorauszusagen ist.^[194] Gemäß der Struktur im Festkörper weisen die Hexatriine und Octatetraine charakteristisch gebogene Ketten aus sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen auf,^[194] wobei die Biegung weit stärker ausgeprägt ist als in zuvor beschriebenen Analoga.



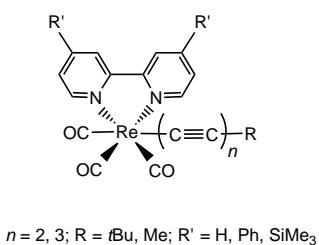
Schema 43. Synthese von Rheniumoligoinen.

Ketten mit einer ungeraden Zahl von Kohlenstoffatomen, die einzigartige elektronische Charakteristika aufweisen, erfordern ausgefeilte Synthesestrategien und sind deshalb wesentlich seltener.^[195] Zum besseren Verständnis der elektronischen Kommunikationsprozesse wurden Heterodimetallsysteme unter anderem mit Cyclovoltammetrie sowie magnetischen und optischen Messungen detailliert untersucht.^[195–198] Rechnungen und physikalische Eigenschaften der Dirheniumverbindungen lassen darauf schließen, dass die HOMOs der längerkettigen Polymere merklichen Metall-d-Charakter und Alkinyl- π -Charakter haben. Cyclovoltammogramme der kürzeren Oligomere zeigen unter geeigneten Bedingungen zwei chemisch reversible Einelektronenoxidationen. Bei zunehmender Kettenlänge rücken die E°-Werte näher zusammen und fallen bei C₂₀ zu einem einzigen Signal zusammen (Zweielektronenoxidation). Ab dieser Kettenlänge sind die beiden Metallzentren offenbar unabhängig voneinander.

Eine Serie einfacher ein- und zweikerniger Pentacarbonylrhenium(I)-alkinyle vom Typ $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{C}\equiv\text{CR})]$ und $[(\text{OC})_5\text{Re-C}\equiv\text{C-Re}(\text{CO})_5]$ wurde hergestellt,^[199] und 1995 erhielten Yam et al. den ersten lumineszierenden Re^I-Alkinylkomplex durch Reaktion des Metallhalogenids mit einem Lithiumalkinyl.^[200] Bei Anregung mit $\lambda > 350$ nm zeigen die Komplexe bei Raumtemperatur im Festzustand und in Lösung eine intensive und langlebige orangefarbene Lumineszenz. Mit steigender Elektronendonatorstärke des Alkinylliganden nimmt die Elektronendichte des Re-Zentrums zu,



Schema 42. Bildung von Dirheniumalkinyl durch Eglington-Kupplung.

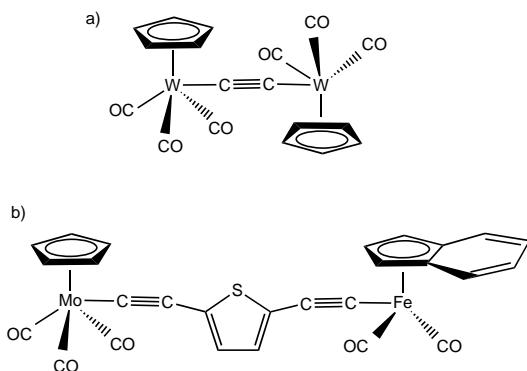


Schema 44. Einkernige Tricarbonylrhenium(I)-alkynyle.

und folglich sinkt die Energie des MLCT-Übergangs. Die Lumineszenzeigenschaften von Re^I-Alkinylkomplexen wurden in einer Übersicht ausführlich behandelt;^[201] die wichtigsten Punkte sind: 1) Die Bildung von Diinyl- und Triinylverbindungen (Schema 44),^[202,203] bei denen mit zunehmender Kettenlänge eine Blauverschiebung der Emission auftritt. Dies weicht von einem allgemeinen Konzept der Feinabstimmung der Emission ab, demzufolge eine steigende Zahl der Alkinyleinheiten in organischen Polyinen zu einer Rotverschiebung führt. 2) Die Bildung von metallgemischten Alkinylkomplexen durch Einsatz von Re^I-Alkinyle mit terminalen C≡CH-Gruppen als Metalloliganden. Eine interessante Reihe von Cu^I-Re^I-Alkinylkomplexen^[204] wurde durch σ -Koordination des Metallalkinyls an eine dreikernige Cu^I-Diphosphaneinheit hergestellt und so die mögliche Feinabstimmung der Emissionsenergie unterstützt.

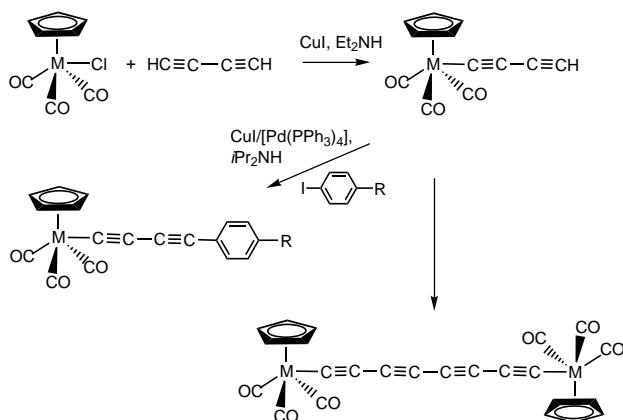
8. Metallalkinyle: Cr, Mo, W

Erste Synthesen von Alkinyl- σ -Komplexen von Übergangsmetallen der 6. Gruppe unter Einsatz von Alkinylanionen und/oder mithilfe thermischer Aktivierung gehen auf Ruff zurück.^[205–207] Eine zuverlässigere Methode, die auf Distickstofffixierung und Freisetzung von *trans*-[M(C≡CR)₂(dppe)] aus *trans*-[M(N₂)(dppe)]₂ beruht, wurde 1992 beschrieben.^[208] Die Stabilität von Metallalkinyle mit Übergangsmetallen der 6. Gruppe ist relativ niedrig, kann aber durch Einführung eines Cyclopentadienyliganden verbessert werden. Lin et al.^[209] erhielten so durch Umformung einer Ketenbrücke einen zweikernigen Alkinyl- σ -Komplex (Schema 45a).



Schema 45. Homo- und Heterodimetallalkinyle mit Übergangsmetallen der 6. Gruppe.

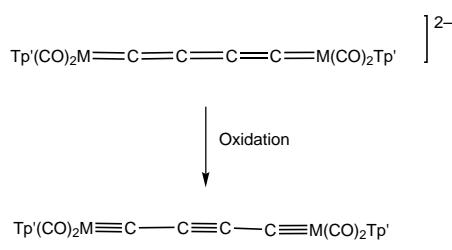
ma 45 a). Die Pd-katalysierte Trimethylstannylyl-Methode, die Lo Sterzo et al. zur Synthese von Ru-Alkinyle eingesetzt hatten, kann hier ebenfalls angewendet werden.^[122] Mit einer katalytischen Menge an [PdCl₂(CH₃CN)₂] in DMF (5 Mol-%) war auf diese Weise eine Reihe von Alkinylkomplexen zugänglich, darunter auch einige Heterodimetallkomplexe (Schema 45 b). In einer zur Synthese von Re-Polyindiyen analogen Synthese erhielten Bruce et al.^[210] eine Serie ungesättigter C_n-Ketten, die an beiden Enden mit gleichen oder unterschiedlichen ML_n-Gruppen komplexiert sind. Buta-1,3-diin erwies sich als geeigneter Ligand, der außerdem leicht substituierbar ist. Auf diese Weise gelang die effiziente Herstellung einer Serie von W- und Mo-Komplexen vom Typ [M(C≡CC≡CH)(CO)₃Cp] (Schema 46). Die Komplexe



Schema 46. Wolfram- und Molybdän-Buta-1,3-diyl-Halbsandwichkomplexe.

mit terminalen Alkinyle werden in Gegenwart basischer Amine und eines Cu^I-Pd⁰-Katalysators leicht durch Kreuzkupplung mit Aryl- und Vinylhalogeniden umgesetzt. Weiterhin wurde die oxidative Homokupplung unter Hay-Bedingungen (CuCl, TMED, O₂) zur Synthese von Tetraindiykomplexen mit passabler Lichtempfindlichkeit angewendet. Hinsichtlich der Reaktivität der Diine mit [Co₂(CO)₈] zeigt sich, dass eine der C≡C-Bindungen dann leicht koordiniert, wenn die R-Gruppe am Alkinyl hinreichend klein ist, und dass weitere Wechselwirkung zwischen den Carbonylgruppen am Metallzentrum zur Abspaltung von CO und Clusterbildung führt.^[211] Durch ähnliche Kupfer(I)-katalysierte Kupplungen wurde eine Serie von Heterodimetallsystemen, hauptsächlich mit C₄-Ketten, erhalten.^[212] Eine Reihe von Endgruppen wie (C₅H₅)W(CO)₃, (C₅H₅)Fe(C₅H₄),^[213] (C₅H₅)Fe(CO)₂, Rh(CO)(PPh₃)₂ und Au(PPh₃) konnte eingeführt und die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren untersucht werden.

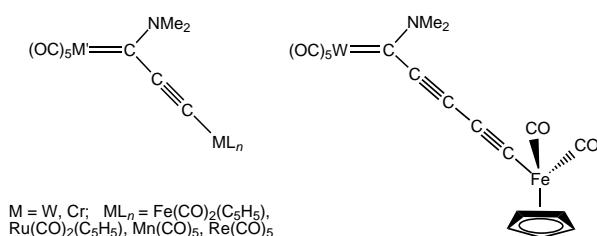
Templeton et al. beschrieben die Synthese einer ungewöhnlichen Struktur vom Typ M=C-C≡C-C≡M, in der zwei robuste Carbineinheiten über eine Alkinyleinheit verbrückt sind,^[214] durch Oxidation eines dianionischen C₄-Cumulen (Schema 47). Die (OC)₅W=C-Einheit nutzten Fischer et al.^[126,127] zur Herstellung von Heterodimetallkomplexen mit einer ungeraden Zahl von C-Atomen in der konjugierten



M = W, Mo; Tp' = Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat

Schema 47. Ein Alkin-verbrücktes Metallcarbin.

Brücke (d. h. C₃R- und C₅R-Spezies) (Schema 48). Zwei sehr ähnliche Synthesewege wurden entwickelt: 1) eine Pd-katalysierte Kupplung eines C-stannylierten Ethinyl(oder Butadiinyl)-Carben-Komplexes mit einem Metallhalogenid und 2) eine nucleophile Substitution an einem Metallhalogenid mit einem lithiierten Ethinyl(oder Butadiinyl)-Komplex. Die Methoden sind nicht auf Übergangsmetallkomplexe mit Carbonylliganden (d. h. mit stark elektrophilen Carbonyl-C-Atomen) beschränkt, sodass die Synthese größerer Systeme möglich sein sollte.



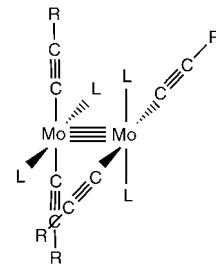
Schema 48. Heterodimettallkomplexe mit unterschiedlich langen π -Konjugationsbrücken.

Die Verwendung von Molybdänalkinylen als Alkinylübertragungsreagentien wurde erst kürzlich beschrieben.^[215] Charakteristisch für diese Komplexe vom Typ [Mo(C≡CR)(η^3 -Allyl)(CO)₂(phen)] sind die langen, spaltbaren Mo-C_{Alkinyl}-Bindungen. Entsprechend verläuft die Reaktion des Mo-Alkinyls (mit R = Ph ein kristalliner nichthygroskopischer Feststoff) mit Trimethylzinnchlorid effizient unter Bildung von Me₃SnC≡CPh in reiner Form. Auch Arenrutheniumalkinylen sind durch diese Synthese zugänglich.

Abschließend sei eine Serie von Alkinyl-substituierten Komplexen vom Typ [M₂(C≡CR)₄(PMe₃)₄] (M = Mo, W; R = Alkyl, C₆H₅, SiMe₃) erwähnt, in denen Mo-Mo-Vierfachbindungen vorliegen (Schema 49); die C≡CH-Stammverbindung wurde strukturell charakterisiert.^[216,217]

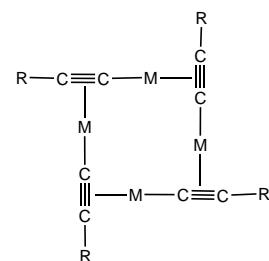
9. Metallalkinylen: Cu, Ag, Au

Alkinyl- σ -Komplexe mit Übergangsmetallen der 11. Gruppe sind schon seit einiger Zeit bekannt; sie werden



Schema 49. Alkinyl-substituierte Molybdänkomplexe mit Mo-Mo-Vierfachbindungen.

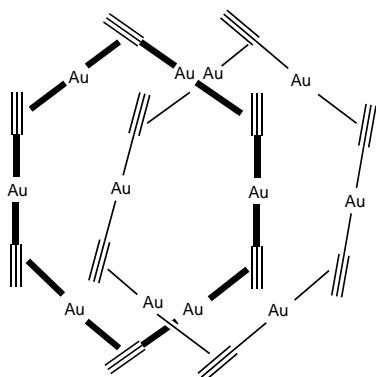
meist durch Umsetzung der Metallsalze mit terminalen Alkinen oder Alkalimetallsalzen synthetisiert.^[44,218,219] Oft handelt es sich um kompliziert aufgebaute Cluster, bei denen die Alkineinheiten durch σ - und/oder π -Bindungen mit den Metallzentren verknüpft sind (Schema 50). Insbesondere die Cu¹-Alkinyle wurden wegen ihrer variablen Alkinyl-Metall-Bindungsmotive eingehend untersucht;^[220,221] häufig ist zum einen der $\mu_3\text{-}\eta^1$ -Typ (z. B. bei den dreieckigen Cu¹-Alkinylen [Cu₃(μ -dppm)₃($\mu_3\text{-}\eta^1\text{-C}\equiv\text{CPh}$)²⁺]^[222] und [Cu₃(μ -dppm)₃($\mu_3\text{-}\eta^1\text{-C}\equiv\text{CPh}$)₂]⁺]^[223] und zum anderen der Cu₂(μ -Alkin)-Typ mit einer Alkinbrücke zwischen zwei Kupferzentren.^[224,225]



Schema 50. M-Alkinyl-Strukturmotiv mit Alkinyl-Metall- σ - und - π -Wechselwirkungen.

Silberalkinylen sind ebenfalls umfassend beschrieben,^[44,226] und wie beim Kupfer existiert eine Serie von dreikernigen Ag¹-Alkinylen vom Typ [Ag₃(μ -dppm)₃($\mu_3\text{-}\eta^1\text{-C}\equiv\text{CR}$)²⁺]^[227,228] Hinsichtlich der Molekülstrukturen unterscheiden sich die Au¹-Alkinyle meist gravierend von den analogen Cu¹- und Ag¹-Komplexen, da Au¹ gewöhnlich zweifach (linear) oder dreifach (trigononal-planar) koordiniert ist. Ein Charakteristikum von Au¹-Alkinylen sind die kleinen Au \cdots Au-Abstände aufgrund relativistischer Effekte.^[229,230] Aktuelle Arbeiten befassen sich in erster Linie mit oligomeren und polymeren konjugierten stabförmigen Verbindungen mit linearen Au¹-Zentren.^[231] 1995 charakterisierten Mingos et al. eine neuartige Catenanstruktur, [[[Au(C≡CtBu)]₆]₂], bei der die Ethinylliganden η^1 - und η^2 -Koordination eingehen (Schema 51).^[232]

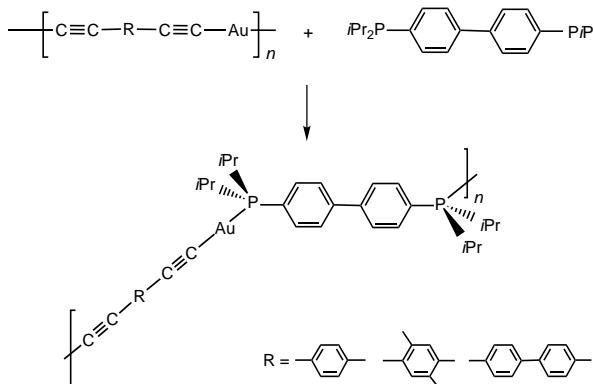
Zweikernige Au¹-Diarylalkinylkomplexe [Au-C≡C-Ar-C≡C-Au]_n (Ar = Arenspacer) sind aus [AuCl(SMe₂)₃] und dem entsprechenden Aryldialkin zugänglich.^[233,234] Die Komplexe können mit Aryldiisocyaniden in Polymere vom Typ [Ar-C≡C-Ar-C≡C-Au-C≡N-R-N≡C]_n überführt werden,^[233–235] allerdings verhindern Löslichkeitsprobleme



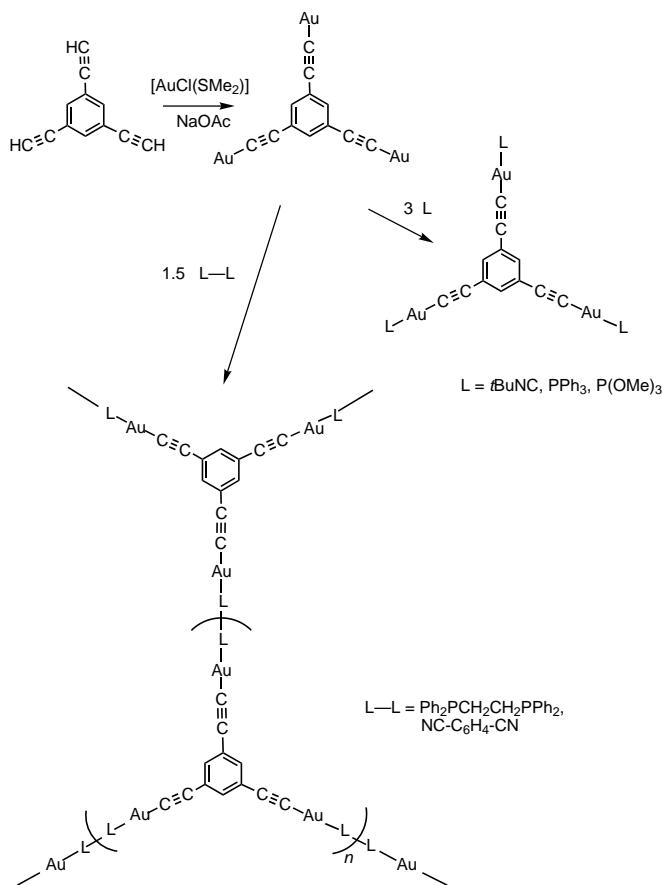
Schema 51. Schematische Struktur des [2]Catenans $[\{Au(C≡CtBu)\}_6]_2$.

oft die Charakterisierung und führen in vielen Fällen zur Bildung von oligomeren Materialien. Zumindest die zweikernigen Verbindungen $[RN≡C-Au-C≡C-Ar-C≡C-Au-C≡NR]$ und $[RC≡C-Au-C≡N-Ar-N≡C-Au-C≡CR]$ wurden charakterisiert: In Lösung liegen die Komplexe molekular vor, assoziieren aber im Festkörper durch π -Stapelung^[235] oder intermolekulare Au···Au-Wechselwirkungen.^[233] Die Au···Au-Wechselwirkungen, die von relativistischen London-Kräften herrühren, haben vermutlich die Stärke von Wasserstoffbrücken (ca. 5–10 kcal mol⁻¹).^[236] Eine daraus folgende Vernetzung der starren Stäbe unter Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks könnte die Unlöslichkeit der Polymere erklären.

Analoge Diphosphan-verbrückte Strukturen wurden durch Umsetzung von $[AuC≡CArC≡CAu]_x$ mit den entsprechenden Diphosphanen oder durch Umsetzung von Goldphosphanhalogenid-Dimeren mit Diethinylaren in Gegenwart von Base erhalten (Schema 52).^[237] Wegen der eingebauten P-Atome sind die Polymerstäbe zwar nicht streng linear, aber Modelle lassen darauf schließen, dass eine lineare Anordnung um die Goldzentren vorliegt und der DiphosphanSpacer *anti*-konfiguriert ist. In Chlorkohlenwasserstoffen sind die Polymere schwach löslich, und ihre mittleren Molekulargewichte liegen bei 15 000–18 000. Durch Feinabstimmung der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Alkinylkomponente und der übrigen Liganden konnten



Schema 52. Synthese von Diphosphan-verbrückten Goldalkinylen.

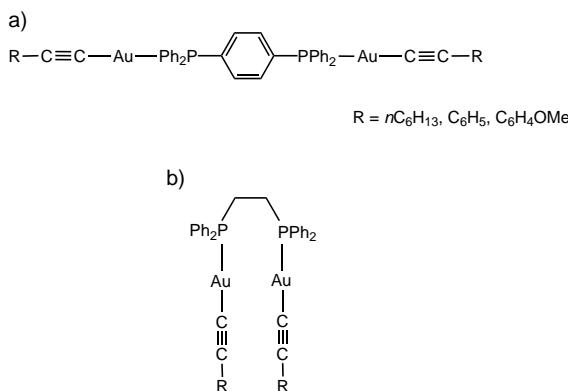


Schema 53. Bildung von Goldalkinylidendrimeren.

Gold-haltige Ringe und Catenane hergestellt werden, deren Selbstorganisation beschrieben ist.^[238]

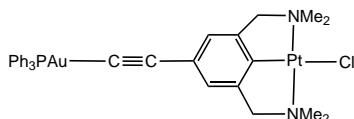
Einen interessanten Beitrag zur Dendrimerchemie liefern Puddephatt et al., die trifunktionelle Kern-Moleküle wie 1,3,5-Triethinylaurylbenzol zu polymeren Verbindungen verknüpften (Schema 53).^[239] Intramolekulare Au···Au-Wechselwirkungen (3.15 Å) sowie starke Lumineszenz und ein langlebiger angeregter Zustand^[240] wurden für eine Serie von zweikernigen und vierkernigen Au^1 -Alkinylkomplexen vom Typ $[Au_2(\mu\text{-dppb})(C≡CR)_2]$ und $[Au_4(\mu_4\text{-tppb})(C≡CR)_4]$ beschrieben (dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)benzol, tppb = 1,2,4,5-Tetrakis(diphenylphosphanyl)benzol; Schema 54a).

Kupfer(I)-alkinyle erwiesen sich als geeignete Materialien für die chemische Dampfphasenabscheidung (CVD) reiner Kupferfilme.^[241–243] Bei der Suche nach neuen Materialien wurde eine Serie von Au-Cu-Alkinylkomplexen ausgehend von $[(Ph_3P)AuC≡CR]$ (R = organische oder metallorganische Gruppe) synthetisiert. Die strukturelle Charakterisierung ergab, dass die Alkinylliganden durch σ -Bindungen an das Au^1 -Zentrum und durch π -Bindungen an das Cu^1 -Zentrum gebunden sind.^[244] Ebenfalls van Koten et al. beschrieben die Synthese einer Serie von Heterometallalkinylen unter Verwendung eines anionischen dreizähnigen NCN-Pinzenliganden ($NCN = 2,6-(NMe_2)_2-C_6H_3CH_2^-$).^[245] Durch Koordination eines Platinzentrums durch das π -System und zusätzliche Stabilisierung durch die beiden N-Donorzentren ent-



Schema 54. Gold(I)-alkinyle mit verbrückenden Phosphangruppen.

steht eine geeignete Vorstufe für Heterodimetallkomplexe (Schema 55). Es existiert eine elektronische Kommunikation zwischen den Metallzentren, und der Aufbau längerer Ketten aus wiederkehrenden Metallalkinyleinheiten scheint möglich.



Schema 55. Heterodimetallkomplex mit NCN-Pinzettenliganden.

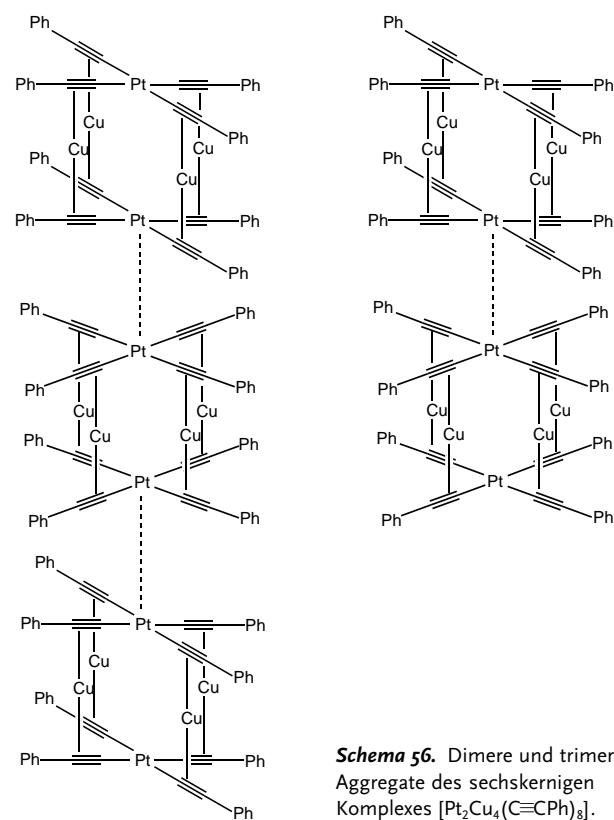
9.1. Lumineszenz

Metallalkinyle mit Übergangsmetallen der Gruppe 11 weisen interessante photophysikalische und photochemische Eigenschaften auf; besonders bedeutsam sind die Lumineszenzeigenschaften, die Gegenstand einer neueren Übersicht von Yam sind.^[21] Die dreikernigen Cu^I-Alkinylkomplexe $[\text{Cu}_3(\mu\text{-dppm})_3(\mu_3\text{-}\eta^1\text{-C}\equiv\text{CR})_2]$ zeigen im festen Zustand und in Lösung eine langlebige intensive Lumineszenz, wobei vermutlich die Alkinylgruppen an den angeregten Zuständen der Komplexe beteiligt sind.^[246] Einem Vorschlag zufolge beruht die Emission auf einem ausgeprägten Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer (LMCT: Alkinyl \rightarrow Cu₃), einem im Vergleich zu MLCT-Übergängen im Allgemeinen selten auftretenden Phänomen. Die Studien wurden auf lumineszierende starre Stabolidomere mit dem dreikernigen M₃-Baustein ausgeweitet, wobei ein sechskerniger Komplex, $[\text{Cu}_3(\mu\text{-dppm})_3(\mu_3\text{-}\eta^1\text{-C}\equiv\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-C}\equiv\text{C})\text{Cu}_3(\mu\text{-dppm})_3]^{4+}$, mit einer langlebigen, intensiv orangegelben Emission isoliert wurde.^[247] Es wird vermutet, dass der angeregte Zustand einen ausgeprägten ³LMCT-Charakter (Alkinyl \rightarrow Cu) aufweist, der mit einem d-s-Triplettzustand des Metallzentrums mischt.

Im Unterschied zu den homologen Cu- und Au-Komplexen ist zur Photochemie von Ag^I-Alkinylen wegen der hohen Lichtempfindlichkeit vieler Silberverbindungen wenig bekannt. Berichtet wurde über einige drei- und sechskernige Ag^I-Alkinyle, die zu den beschriebenen Cu-Komplexen analog sind. Bei Photoanregung zeigen sie eine starke,

langlebige grüne Lumineszenz, die ebenfalls auf einen ausgeprägten ³LMCT-Charakter (Alkinyl \rightarrow Cu/Ag) der angeregten Zustände zurückgeführt wird.

Fornies et al. untersuchten eine Serie von zwei- und mehrkernigen Alkinylplatinkomplexen, in denen eine π -Koordination der elektrophilen Cu^I, Ag^I und Au^I-Zentren an die Platinalkinyle vorliegt (Schema 56).^[248, 249] Die Eigenschaft der Alkinylgruppen, starke σ -Bindungen mit einem Metallzentrum und π -Bindungen mit einem zweiten Metallfragment einzugehen, ermöglicht die Verwendung dieser Komplexe als vielseitige Vorstufen für vielkernige Aggregate. Der Cluster $[\text{PtCu}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_8]$ aggregiert im Festzustand durch M \cdots M-Wechselwirkungen zu Dimeren^[250] und Trimeren^[251] mit vielfältigen Lumineszenzeigenschaften.



Schema 56. Dimere und trimere Aggregate des sechskernigen Komplexes $[\text{Pt}_2\text{Cu}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_8]$.

Die Photophysik und Photochemie lumineszierender Au^I-Komplexe ist gut untersucht. Die erste Arbeit zur Lumineszenz von Au^I-Alkinylen aus dem Jahre 1993 beschreibt das Emissionsverhalten von $[\text{Au}_2(\mu\text{-dppe})_2(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2]$ (Schema 54b).^[252] Eine Reihe weiterer Au^I-Alkinyle mit Phosphor- und Alkinylbrücken wurde durch Umsetzung von $\text{RC}\equiv\text{CH}$ mit einem Au^I-Chlorophosphor als Vorstufe in Gegenwart einer Base oder durch Depolymerisation von $[\{\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CR})\}_n]$ mit einem Phosphor erhalten.^[253] Erneut wird starke Lumineszenz beobachtet, die vermutlich auf einen $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang im Alkinylgruppen oder auf $^1[\sigma(\text{Au-P})\rightarrow\pi^*(\text{Alkinyl})]$ -Übergänge zurückgeht. Ebenfalls möglich ist die Zuordnung zu einem MMLCT (Metall-Metall-Bindung-zu-Ligand-Ladungstransfer), $^1[\text{d}_\sigma^*(\text{Au-Au})\rightarrow\pi^*(\text{C}\equiv\text{C-R})]$, da beim

Übergang von der einkernigen zur dreikernigen Verbindung eine Rotverschiebung der Absorption auftritt.

Puddephatt et al.^[235] stellten fest, dass ihre stabförmigen konjugierten Au^{I} -Oligomere bei Raumtemperatur in festem Zustand und in Lösung emittieren. Die Emission im Festzustand war gegenüber der in Lösung deutlich rotverschoben, vermutlich wegen der Stapelwechselwirkung zwischen den Phenylringen der Alkinylgruppen und dem Isocyanidrest der beiden unmittelbar benachbarten Moleküle. In den von Yam et al.^[240] beschriebenen Phosphan-verbrückten Komplexen (Schema 54a) wird der zentrale Phenylring mit steigender Zahl an PPh_2R -Substituenten elektronenärmer, was zu einer Rotverschiebung der Energie des Übergangs führt. Dass der Gang der Absorptionskoeffizienten ungefähr parallel zur Erhöhung der Zahl der Goldalkinyleinheiten verläuft, lässt eine Anwendung dieser Komplexe als lichtsammelnde Systeme möglich erscheinen.

9.2. Nichtlineare Optik

Humphrey et al. synthetisierten in ihren Studien zu nichtlinearen optischen Eigenschaften metallorganischer Verbindungen eine Reihe von Au^{I} -Alkinyl- σ -Komplexen. Mit Standardverfahren ausgehend von Metalldihalogeniden und terminalen Alkinen in Natriummethoxidlösung wurde eine Verbindungsreihe mit systematisch varierten Längen und Eigenschaften des Alkinylliganden hergestellt.^[165,254,255] Aus Messungen der nichtlinearen optischen Eigenschaften ergab sich folgende Reihenfolge hinsichtlich Donorstärke und Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung: $\{\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5)\} > \{\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5)\} > \{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}$. Allerdings ist zu beachten, dass den Au-Komplexen innerhalb dieser Reihe das Donor-Brücke-Acceptor-Motiv fehlt. Mit dem chiralen (+)-Neomenthylidiphenylphosphan als Ligand wurden keine stärkeren Signale beobachtet.

Die NLO-Eigenschaften dritter Ordnung von Silberphenylalkinyl und verwandten Verbindungen wurden ebenfalls beschrieben.^[256] Es stellte sich heraus, dass das NLO-Signal dritter Ordnung sehr stark vom Ausmaß der π -Elektronen-Delokalisierung abhängt und durch Beteiligung von Ag-d-Elektronen am konjugierten π -System verstärkt wird. Die Stärke des NLO-Signals nimmt in folgender Reihe ab: Silberphenylacetylid-Polymer > Silberphenylacetylid-Doppelsalz > Polyphenylacetylen-Polymer > tetramerer Cluster (Triphenylphosphansilberphenylacetylid)₄; der Trend lässt sich der abnehmenden Ausdehnung der π -Konjugation zuschreiben.

10. Sonstige Metallalkinyle

10.1. Quecksilberalkinyle

Über Quecksilber(II)-alkinyle ist weitaus weniger bekannt als über die isoelektronischen Au^{I} - und Ag^{I} -Komplexe.^[257] Erstmals synthetisiert wurden Quecksilberdialkinyle im Jahr 1926 durch Umsetzung des passenden Alkins in Alkohol mit einem Überschuss Kaliumtetraiodomerurat.^[258] Monoalki-

nyle $[\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CR})\text{X}]$ lassen sich durch Ligandaustausch zwischen HgX_2 und dem entsprechenden Quecksilberdialkinyl $[\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ erhalten.^[259,260] Die Charakterisierung der Quecksilberalkinyle ist wegen deren Instabilität schwierig, sodass lediglich einige NMR-Untersuchungen^[261] bei unzureichender röntgenkristallographischer Charakterisierung vorliegen. Beschrieben wurde kürzlich die Struktur eines Diquecksilberdialkinylkomplexes (Abbildung 2), der durch

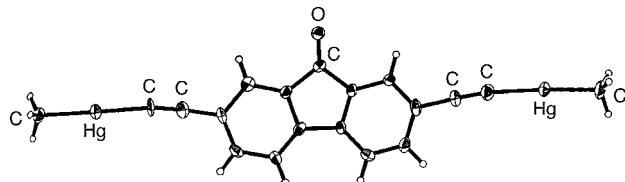
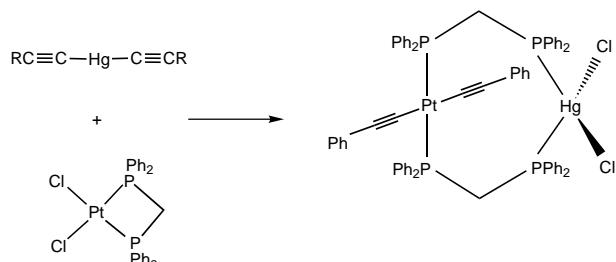


Abbildung 2. Röntgenkristallstruktur eines Diquecksilberdialkinylkomplexes.^[262]

klassische Dehydrohalogenierung aus einem Alkin und einem Alkylquecksilber(II)-chlorid in Gegenwart einer Base hergestellt wurde.^[262] Hg^{II} -Alkinylkomplexe bilden im festen Zustand leicht Aggregate, deren Stabilisierung hauptsächlich auf mercurophilen und $\text{Hg}\cdots\text{C}\equiv\text{C}$ -Wechselwirkungen beruht. Die Aggregate wurden wegen ihrer Lumineszenzeigenschaften genutzt,^[263] erlangten aber eine noch weitaus größere Bedeutung als Ligandentransferreagentien. Die Reaktion von Dialkinylquecksilberverbindungen mit *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CO})\text{L}]$ wurde eingehend untersucht und erwies sich als stereospezifisch (Schema 57).^[264] Ein ungewöhnlicher Alkinyltransfer zwischen $[\text{Pt}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]$ und einer Reihe von $[\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ -Verbindungen^[265] verläuft glatt und nahezu quantitativ unter Bildung eines Platin- und Quecksilber-haltigen Achtrings (Schema 58).



Schema 57. Alkinyltransfer zwischen $[\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ und *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CO})\text{L}]$.

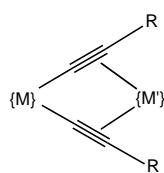


Schema 58. Alkinyltransfer zwischen $[\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ und $[\text{Pt}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]$.

10.2. Titanocen- und Zirconocen-Alkinyl- σ -Komplexe

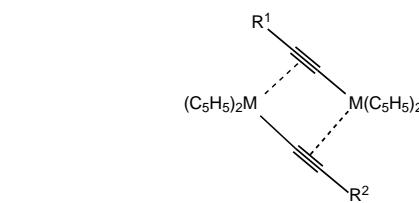
Mono- und Dialkinyltitanocene vom Typ $[\{Ti\}(R)(C\equiv CR')]$ ($\{Ti\} = (\eta^5-C_5H_5)_2Ti$, $(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti$; $R = Cl, CH_2SiMe_3$; $R' = \text{organischer Rest}$) und $[\{Ti\}\{(C\equiv C)_nR''\}_2]$ ($R'' = \text{organischer Rest}$) sind wegen ihrer möglichen Verwendung als metallorganische „ π -Pinzetten“^[266] oder als Modellverbindungen zur Untersuchung von intra- und/oder intermolekularem Elektronentransfer von Interesse. Ausgehend von diesen Verbindungen sind zweikernige Homo- und – wichtiger noch – Heterometallkomplexe zugänglich, in denen der Alkinylgruppen die beiden Übergangsmetallzentren durch σ - und π -Bindungen verbrückt.

σ -Alkinyltitanocene werden gewöhnlich durch Substitution des/der Chloridliganden von Titanocendichlorid mit der geeigneten Alkinylspezies unter Anwendung klassischer Dehydrohalogenierungsmethoden erhalten. Das Interesse richtet sich meist auf die Koordinations-eigenschaften der σ -gebundenen Alkinylgruppen, die als „ π -Pinzetten“ eine Reihe von Übergangsmetallen „aufgreifen“ können (Schema 59). Die Chemie dieser Komplexe wurde in neueren Übersichten umfassend behandelt,^[266,267] sodass hier nur einige anschauliche Beispiele dargestellt werden (Schema 60).^[268–270]



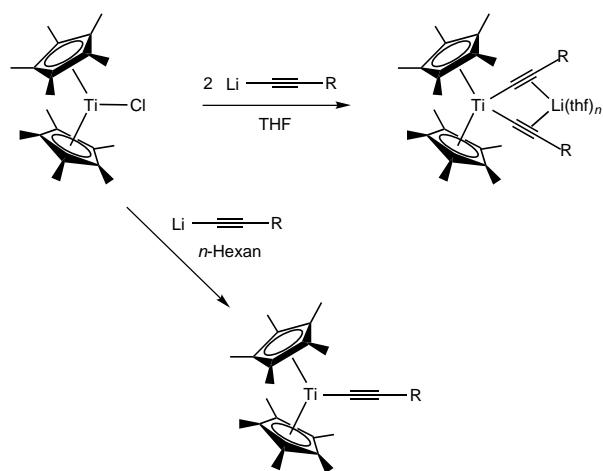
Schema 59. σ - und π -Elektronen-Wechselwirkungen in Alkinyl-Pinzenkomplexen.

den zweikernigen Komplex $[\{Cp_2Ti(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CSiMe_3)\}_2]$ bildet (Schema 61). Die gleiche Reaktion wird mit der Zirconocenverbindung beobachtet. Ebenfalls untersucht

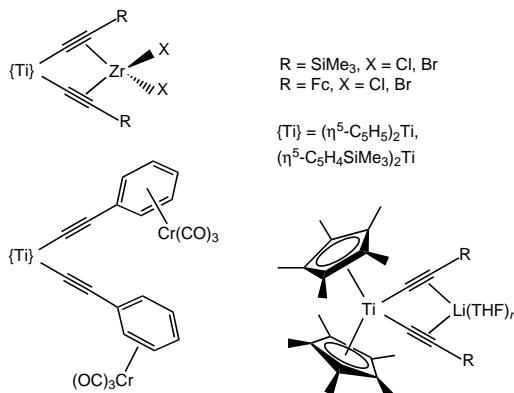


Schema 61. Zweikernige Metallocenkomplexe mit η^1 - und η^2 -Alkinylbindung.

den zweikernigen Komplex $[\{Cp_2Ti(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CSiMe_3)\}_2]$ bildet (Schema 61). Die gleiche Reaktion wird mit der Zirconocenverbindung beobachtet. Ebenfalls untersucht



Schema 62. Reaktionen von Titanocen(III)-chlorid mit Lithiumalkinylen.



Schema 60. Beispiele für σ - und π -gebundene Titanocenalkinylkomplexe.

Wie bei den Pt⁰-Komplexen wurde über die Spaltung von Einfachbindungen unter Beteiligung von Metallfragmenten früher Übergangsmetalle berichtet. Diese spezielle und wichtige Reaktion sowie die allgemeine Chemie von Titanocen- und Zirconocenverbindungen mit Diinen und Polyinen wurde in Übersichten zusammengefasst.^[37,38] Rosenthal et al.^[271] beschrieben beispielsweise die Reaktion des Titanocenkomplexes $[\{Cp_2Ti(Me_3SiC_2SiMe_3)\}]$ mit dem disubstituierten Butadiin $Me_3SiC\equiv CC\equiv CSiMe_3$, bei der das eingesetzte Butadiin durch das erzeugte Titanocen gespalten wird und

wurde die Reaktivität unterschiedlicher Mono(η^1 -alkinyl)titanocen(III)-Komplexe $[\{Cp_2^*Ti(C\equiv CR)\}]$ ($R = Me, tBu; Cp^* = C_5Me_5$),^[272] die durch Salzeliminierung von $[\{Cp_2^*TiCl\}]$ mit $LiC\equiv CR$ in Hexan erhalten wurden; in THF entstanden die Titan(III)-at-Komplexe $[\{Cp_2^*Ti(C\equiv CR)_2Li(THF)_n\}]$ ($R = Ph, tBu, SiMe_3$; Schema 62). In Reaktivitätsstudien mit Kohlendioxid wurde festgestellt, dass CO_2 in die Acetylen- σ -Bindung des at-Komplexes (mit $R = tBu$) unter Bildung eines Titanocen-carboxylats $[\{Cp_2^*Ti(OCC\equiv CtBu)\}]$ inseriert, während beim at-Komplex mit $R = Ph$ weder Kupplung der Alkinylgruppen noch Insertion von CO_2 in die Alkinyl- σ -Bindung auftritt, sondern das stabile Dialkinyltitanocen $[\{Cp_2^*Ti(C\equiv CPh)_2\}]$ entsteht.^[273]

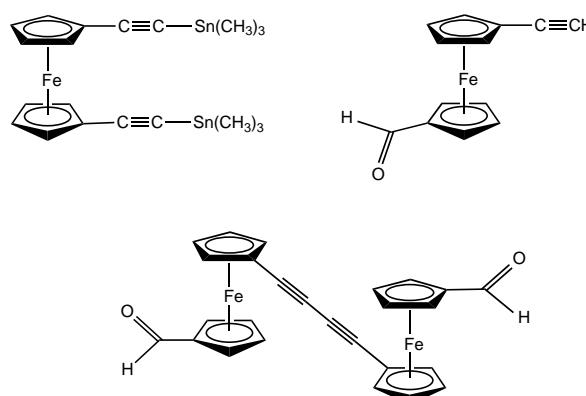
10.3. Alkinkomplexe mit Metallclustern

Auf Reaktionen von Alkinen mit Metallclustern,^[274] bei denen hauptsächlich η^2 -Wechselwirkungen mit π -Bindungen auftreten, wird in diesem Aufsatz nicht näher eingegangen. Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang Chemie, Strukturen und Redoxeigenschaften von Cobaltcarbonylen,^[275–279] Osmium-^[280–284] und Rutheniumcarbonylen^[285–287] und Heterometallclustern (Fe, Mo, W).^[288,289]

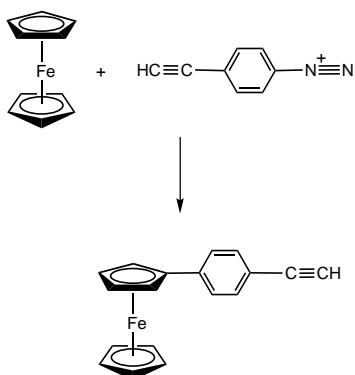
10.4. Ferrocenylalkine

Ferrocenylalkine zählen zwar genau genommen nicht zu den Metallalkinylen, sollen hier aber wegen ihrer in den letzten Jahren zunehmenden Bedeutung ebenfalls behandelt werden. Kohlenstofffreie Materialien oder Metallo- σ -Komplexe sind mittlerweile hinsichtlich ihres elektronischen Kommunikationsverhaltens, das durch Einführung eines Redoxzentrums in eindimensional konjugierte Polymerketten erzeugt wird, gut untersucht.

Über die zahlreichen Methoden zur Synthese von Ethynylferrocen und zweifach ethynlierten Ferrocenen (1,2- oder 1,1'-Diethynylferrocen) wurde umfassend berichtet.^[290] Viele Ansätze umfassen den Einsatz von Acetophenon als Ausgangsverbindung sowie die Umwandlung von Aldehyden in terminale Alkine durch Vilsmeier- und Wittig-Reaktionen oder die Dehydratisierung von Acetylferrocenen.^[291] Ein direkter Zugang ist die Kupplung von Ferrocen mit einem terminalen Alkin in einer Eintopfreaktion mit Diazotierung-Arylierung (Schema 63). 1,2-Alkinylerte Ferrocene^[292] sind

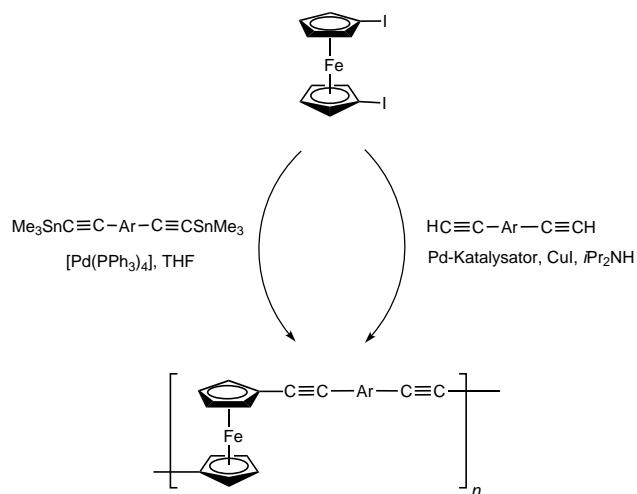


Schema 64. Halbmaskierte substituierte Ferrocenylalkine.



Schema 63. Bildung von Ferrocenylalkinen in einer Eintopfreaktion.

anders als 1,1'-Diethynylferrocen (Bildung von ansa-Ferrocenen)^[293] halbwegs stabil. Als wertvoll für die Synthese erwiesen sich die stufenweise Umwandlung funktionaler Substituenten durch *ortho*-Lithierung (LDA) von Bromferrocen^[294] und die Stannylierung von Diethynylferrocenen^[295] sowie der Einsatz von halbmaskierten Acetyl- oder Formyl-ferrocenyl-substituierten Alkinen^[290,296] (Schema 64). Ferrocenylalkine wurden durch Pd-katalysierte Polykondensation von 1,1'-Dihalogenferrocenen mit terminalen Alkinen^[297,298] oder Trimethylstannyl-stabilisierten Verbindungen in Polymere eingebaut (Schema 65).^[299] Elektrochemische Untersuchungen belegen, dass ein Elektronenaustausch zwischen den Ferroceneinheiten stattfindet und somit eine Delokalisierung entlang der π -konjugierten Hauptkette vorliegt. Die Polymere selbst sind Isolatoren, können jedoch durch Bildung von Iod-Addukten in Halbleiter mit Leitfähigkeiten von 10^{-7} bis 10^{-4} S cm $^{-1}$ überführt werden.^[298] Durch Einführung von quadratisch-planaren Pt II -Einheiten in die Polymerstruktur wird die Ferrocen-Ferrocen-Wechselwirkung vollständig unterdrückt.^[295] Umfangreiche Studien zum Ladungstransfer



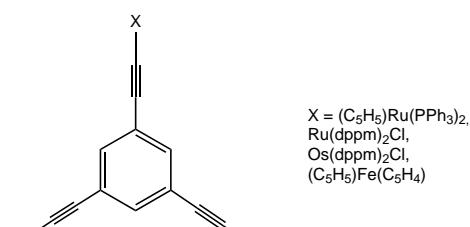
Schema 65. Pd-katalysierte Bildung von Ferrocenylpolyinen.

und zur Delokalisierung wurden unter anderem mit Ferrocenylethinylen mit Oligothiophen-^[300] oder substituierten Fluoren-Brücken^[301] ausgeführt. Als Voraussetzung für eine umfangreichere Delokalisierung wurde gefunden, dass die Oxidationspotentiale der Brücke und des Metalls gut aufeinander abgestimmt sein müssen. Analoge Ferrocenylverbindungen mit bis zu fünf Vinylenphenyl-Untereinheiten weisen eine effektive Konjugationslänge von ca. 50 Å auf und kommen als Modellsysteme für molekulare Drähte infrage.^[302]

In den letzten Jahren wurde über eine Reihe von Metall-Ferrocenylalkinylkomplexen unter anderem mit Pt II ^[295,303,304] Mn II ^[305] Ru und Os^[131,306-310] [Co $_{2}$ (CO) $_{6}$]^[276,311,312] und Titanocene berichtet,^[313] aus denen durch chemische oder elektrochemische Oxidation zweikernige gemischvalente Heterometallkomplexe erhältlich sind.^[314] Die Systeme lassen sich nach Robin und Day als gemischvalente Verbindungen der Klasse II einstufen.^[307]

Eine Reihe von Dendrimeren der ersten Generation mit Ferrocenyl-, Ruthenium- und Osmiumeinheiten in der Peripherie eines 1,3,5-Triethylbenzolkerns wurde durch Vinyl-

liden-Methoden und Pd/Cu-katalysierte Dehydrohalogenierungen aufgebaut (Schema 66 und Abbildung 3).^[315–317] Elektrochemischen Untersuchungen zufolge existiert in den Ru^{II}- und Os^{II}-Derivaten eine elektronische Kommunikation zwischen den Metallzentren entlang der organischen Brücken; im Ferrocenyl-Derivat sind die Metallzentren dagegen unabhängig voneinander.



Schema 66. Ferrocenyl- und Metallalkynyle um einen 1,3,5-Triethynylbenzolkern.

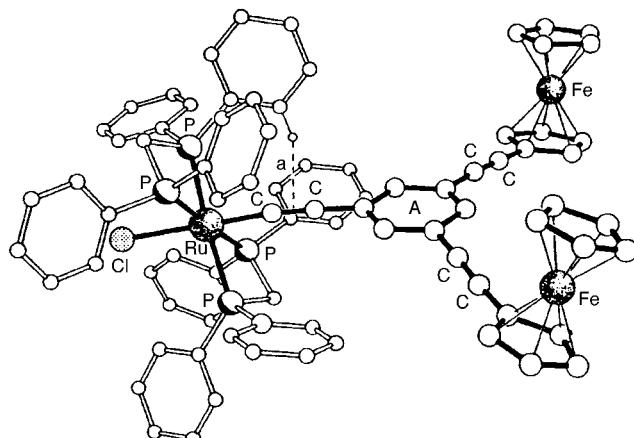
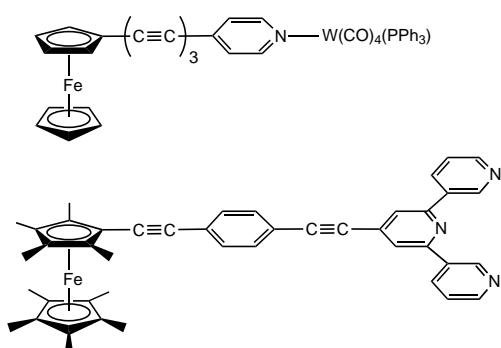


Abbildung 3. Molekülstruktur eines trisubstituierten Benzols mit einer Ruthenium- und zwei Ferrocenyleinheiten.^[317]

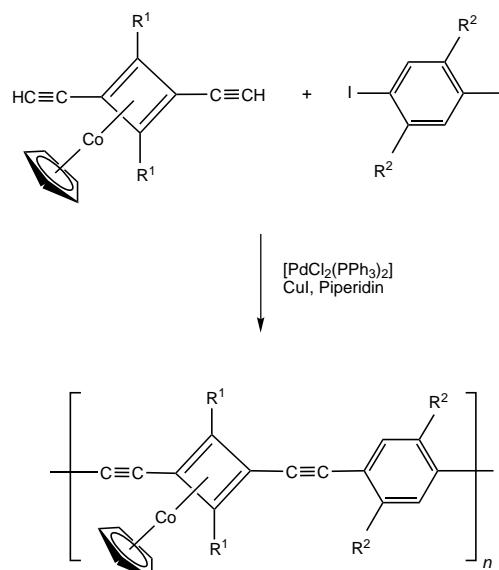
Bei Experimenten zur Synthese von Homo- und Heterometallkomplexen, in denen die Metallzentren durch lineare π -konjugierte organische Gruppen verbrückt sind, wurden konjugierte Pyridylliganden mit Ferrocen-Endgruppen erhalten (Schema 67).^[318–321]



Schema 67. Ferrocenylalkyne mit Pyridylsubstituenten.

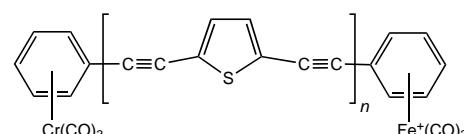
10.5. Alkinyl-Halbsandwichkomplexe

Thermotropes flüssigkristallines Verhalten wurde bei einer Reihe stabförmiger Organocobaltpolyine mit komplexierten Cyclobutadieneinheiten in der Hauptkette beobachtet.^[322] Solche metallorganischen Polymere zählen zwar nicht unmittelbar zu den Metallalkynen, weisen aber eine Konjugation sowie ungewöhnliche Aggregations- und Strukturgeigenheiten auf und sind wegen ihres flüssigkristallinen Verhaltens von Interesse. Ihre Synthese gelingt durch CuI-katalysierte Dehydrohalogenierung in Piperidin mit $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (5 %) als Katalysator (Schema 68). Mit Thio-



Schema 68. Synthese von stabförmigen Organocobaltpolyinen.

phen in der Hauptkette bilden sich smektische lyotrop flüssigkristalline Phasen.^[323] Durch ähnliche Palladium-katalysierte Kupplungen wurden π -konjugierte Dimetallkomplexe hergestellt, wobei eine η^5 -Cyclohexadienyleisen⁺-Einheit und eine η^6 -Arenchrom-Einheit über Alkinylliganden und aromatische Spacer verknüpft werden (Schema 69).^[324] Die nichtlinearen optischen Effekte dieser gemischten, dipolaren Metallkomplexe wurden mithilfe von Hyper-Rayleigh-Streuung untersucht.



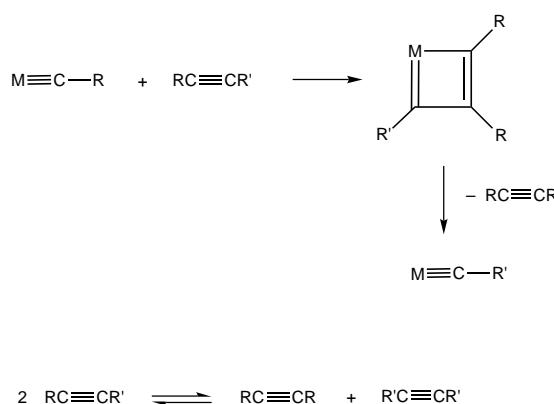
Schema 69. Dipolare Arenheterometallalkyne.

Eine kritische Abhandlung von Bunz befasst sich mit der Palladium-katalysierten Kupplung terminaler Alkine mit aromatischen Bromiden und Iodiden in Aminen als Lösungsmittel.^[3] Entscheidende Faktoren für die Effektivität der Reaktion sind demzufolge die Struktur des Substrats, die

Wahl des Halogenids, der Katalysator, der Kupfer-Cokatalysator und das Lösungsmittel; z.B. kuppeln Aryliodide am besten in Gegenwart von Piperidin als Base, während bei Arylbromiden Diisopropylamin die bessere Wahl zu sein scheint. In derselben Übersicht wird auch die Mo/W-katalysierte Alkinmetathese behandelt, die von Bunz und Mitarbeitern zur Herstellung von Poly(arylenethinylenen) mit hohem Molekulargewicht genutzt wurde.

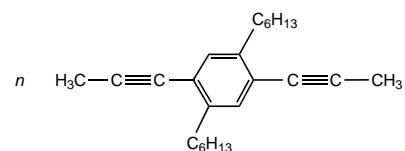
10.6. Alkinmetathese

Bei der Alkinmetathese werden die Alkylidenkomponenten von disubstituierten Alkinen statistisch gemischt, sodass sämtliche möglichen Alkine entstehen (Schema 70).^[325] Alkinmetathesen in homogener Lösung sind bereits seit 1974 bekannt,^[326] begannen sich aber erst infolge von Studien

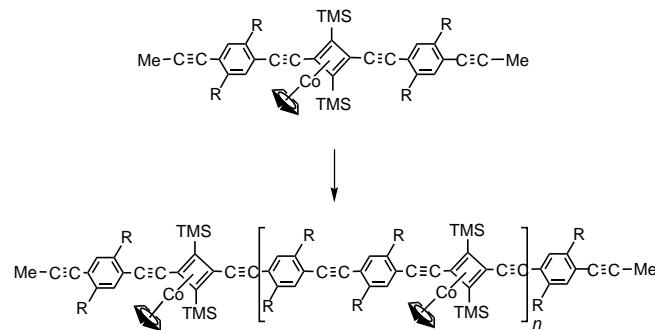


Schema 70. Schema der Alkinmetathese.

von Schrock et al. durchzusetzen, die zeigen konnten, dass wohldefinierte Molybdän- und Wolframcarbinkomplexe als aktive Spezies fungieren.^[327] 1997 beschrieben Weiss et al.^[328] den erstmaligen Einsatz des hochoxidierten Schrock-Wolframcarbinkomplexes zur Synthese einer Reihe von Poly(arylenethinylenen) (Schema 71), eine Methode, die sich mit den Pd-katalysierten Kupplungen messen konnte. Der Schrock-Katalysator ist zwar bei 80°C hochaktiv, aber auch äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, weshalb die Monomere vor ihrem Gebrauch ausgiebig getrocknet und gereinigt werden müssen. In der Folge wurden einfache „Instant-Katalysatoren“ ausgehend von leicht verfügbaren Reagentien wie $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ und 4-Chlorphenol oder 4-Trifluormethylphenol entwickelt.^[3,329–331] Entsprechende Ansätze erwiesen sich für die Metathese von Kohlenwasserstoffmonomeren als hoch effektiv, metallorganische Monomere werden dagegen bei den hohen Reaktionstemperaturen (130–150°C) und in Gegenwart der aggressiven Phenolderivate häufig zersetzt. Metallorganische Einheiten, die durch zwei Phenlenethinylengruppen getrennt sind (Schema 72), erwiesen sich als wesentlich stabiler und widerstandsfähiger. Ein anderer wichtiger Alkinmetathesetyp, die Ringschluss-Alkinmetathese, wurde insbesondere zur Herstellung großer



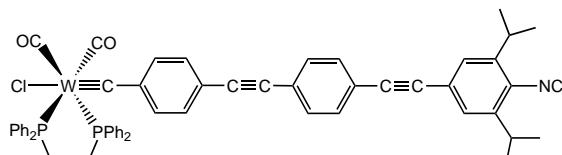
Schema 71. Bildung von Poly(arylenethinylenen) mithilfe eines Wolframcarbin-Alkinmetathesekatalysators.



Schema 72. Bildung von metallorganischen Polyinen mit Alkinmetathese-„Instantkatalysatoren“. TMS = Trimethylsilyl.

Ringe mit *cis*-Doppelbindung genutzt. Eine Reihe von Katalysatoren vom Typ $[\text{Mo}(\text{N}(\text{Aryl})(t\text{Bu}))_3\text{Cl}]$ wurde entwickelt, die sich bei Raumtemperatur als aktiv erwiesen und eine Vielzahl polarer funktioneller Gruppen tolerieren.^[332–335]

Auch wenn die Alkinmetathese längst nicht die Verbreitung der Alkenmetathese gefunden hat, handelt es sich um eine attraktive Methode, deren weitere Untersuchung lohnend sein dürfte. Künftige Arbeiten werden sicher verstärkt auf Metallalkinylsysteme abzielen, wobei die von Selegue und Koutsantonis beschriebene W-katalysierte Alkinmetathese (Abschnitt 6.6)^[166] und die von Mayr und Yin Yu entwickelten Metallalkylidine äußerst vielversprechende Ausgangspunkte bilden (Schema 73).^[336]



Schema 73. Arylenethinyl-verbrückte Wolframcarbene.

11. Zusammenfassung und Ausblick

Es ist offenkundig, dass die Forschung zu Metall-Alkinyl- σ -Komplexen in vielerlei Hinsicht lohnenswert ist – vor allem zur Synthese von neuartigen metallorganischen Verbindungen mit ungewöhnlichen molekularen Topologien und/oder einzigartigen physikalischen Eigenschaften. Man mag allerdings einwenden, dass bereits hinreichend Reaktionen zur Bildung von M-C≡C-Bindungen zur Auswahl stehen und durch die Palladium- und/oder Kupfer-katalysierte Dehydrohalogenierung Metallalkinylkomplexe sämtlicher Übergangsmetalle zugänglich sind. Andere Ansätze wie die Trimethylstannylyl-Methode oder die Vinyliden-Methode sind im Allgemeinen auf mittlere und späte Übergangsmetalle bzw. Ruthenium- und Osmiumkomplexe beschränkt. Bislang nur speziell angewendete Methoden, die z.B. auf der Verwendung von Alkinylidoniumtriflaten oder der Eliminierung kleiner Moleküle (CH₄, H₂ oder N₂) beruhen, dürften zwar künftig größere Verbreitung finden, auf die stürmischste Entwicklung aber darf im Zusammenhang mit verbesserten Verfahren der Alkinmetathese gehofft werden.

Größere Synthesefortschritte sind bei der gezielten Entwicklung der Gestalt und Reaktivität von Übergangsmetallzentren zu erwarten. Lineare, stabförmige Polymere bilden im wahrsten Sinne das Rückgrat dieser Forschung, wobei im Bereich von chiralen Komponenten, wohldefinierten Polymeren und Blockcopolymeren sowie dreidimensionalen Multimetallstrukturen noch beträchtlicher Entwicklungsbedarf herrscht.

Die größten Fortschritte des kommenden Jahrzehnts wird es nach unserer Auffassung bei der Anwendung von Metallalkinylen in den Materialwissenschaften geben. Durch Bildung kontinuierlicher Netzwerke mit weit ausgedehnter Konjugation sollte ein verbesserter intramolekularer Elektronentransfer erzielbar sein, was vielleicht die Implementierung solcher molekularen Drähte in optische und elektronische Bauelemente erlaubt. Die gezielte Entwicklung von Strukturen und Aggregaten mit neuen Topologien könnte zu Nanomaterialien mit einzigartigen katalytischen und mechanischen Eigenschaften führen, wobei Metall- und Liganden-Design von verfeinerten Röntgenbeugungsmethoden profitieren. Bereits bekannte Materialeigenschaften wie Lumineszenz und nichtlineare optische und flüssigkristalline Eigenschaften werden dank verbesserter Fertigungsverfahren und einem tieferen Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ständig weiter optimiert, und auch bislang unentdeckte physikalische und Materialeigenschaften werden zutage treten. All diese Möglichkeiten zur Steuerung und zum Design molekularer Topologien und innovativer chemischer Synthesen sichern der Forschung zu Metallalkinylen eine gewiss verheißungsvolle und interessante Zukunft.

Ein Großteil dieses Aufsatzes wurde im September 2001 während eines Forschungsaufenthaltes an der University of Hong Kong geschrieben. N.J.L. dankt der Royal Society of Chemistry für ein Journals Grant für Autoren, mit dem dieser Aufenthalt finanziert wurde, sowie Prof. Vivian Yam und Prof.

Wing-Tak Wong am Department of Chemistry an der University of Hong Kong für ihre Gastfreundschaft.

Eingegangen am 29. Mai 2002 [A537]
Übersetzt von Dr. Hans Jörg Meier, Konstanz

- [1] R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 89.
- [2] *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**.
- [3] U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605, zit. Lit.
- [4] N. Hagihara, K. Sonogashira, S. Takahashi, *Adv. Polym. Sci.* **1981**, *41*, 151.
- [5] R. P. Kingsborough, T. W. Swager, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 123.
- [6] P. Nguyen, P. Gómez-Elipe, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515.
- [7] U. H. F. Bunz, Y. Rubin, Y. Tobe, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 107.
- [8] C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 311.
- [9] *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578 (Themenheft „Carbon-rich Organometallics“).
- [10] I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1602.
- [11] P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1869.
- [12] T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 621.
- [13] N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 37; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 21.
- [14] S. R. Marder in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1996**, S. 121.
- [15] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637.
- [16] I. R. Whittal, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 291.
- [17] M. Younus, A. Köhler, S. Cron, N. Chawdhury, M. R. A. Al-Mandhary, M. S. Khan, J. Lewis, N. J. Long, R. H. Friend, P. R. Raithby, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3180; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3036.
- [18] J. Lewis, M. S. Khan, A. K. Kakkar, B. F. G. Johnson, T. B. Marder, H. B. Fyfe, F. Wittmann, R. H. Friend, A. E. Dray, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 165.
- [19] N. Chawdhury, A. Köhler, R. H. Friend, M. Younus, N. J. Long, P. R. Raithby, J. Lewis, *Macromolecules* **1998**, *31*, 722.
- [20] V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, K. M. C. Wong, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578, 3.
- [21] V. W. W. Yam, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 555.
- [22] M. J. Irwin, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1997**, *16*, 3541.
- [23] F. Paul, C. Lapinte, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 431.
- [24] D. W. Bruce in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1996**, S. 429.
- [25] G. Jaouen, A. Marinetti, B. Mentzen, R. Muin, S.-Y. Saillard, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, *Organometallics* **1982**, *1*, 753.
- [26] S. J. Chiang, Y. Chi, P. C. Su, S. M. Peng, G. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11181.
- [27] T. Wiedmann, V. Weinrich, B. Wagner, C. Robl, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1363.
- [28] M. I. Bruce, G. A. Koutsantonis, E. R. T. Tiekkink, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 391.
- [29] P. J. Low, K. A. Udashin, G. D. Enright, A. J. Carty, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578, 103.
- [30] P. J. Low, M. I. Bruce, *Adv. Organomet. Chem.* **2002**, *48*, 71.
- [31] S. Lotz, P. H. van Rooyen, R. Meyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 219.
- [32] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197.
- [33] H. Werner, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1077.

- [34] D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180, 409.
- [35] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2797.
- [36] H. Lang, M. Weinmann, *Synlett* **1996**, 1.
- [37] R. Choukroun, P. Cassoux, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 494.
- [38] U. Rosenthal, P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 119.
- [39] J. Manna, K. J. John, M. D. Hopkins, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, 38, 79.
- [40] G. Frapper, M. Kertesz, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 732.
- [41] D. L. Lichtenberger, S. K. Renshaw, A. Wong, C. D. Tagge, *Organometallics* **1993**, 12, 3522.
- [42] D. L. Lichtenberger, S. K. Renshaw, R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3276.
- [43] M. L. H. Green in *Organometallic Compounds*, 3. Aufl. (Hrsg.: G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade), Methuen, London, 1968.
- [44] M. I. Bruce, R. Clark, J. Howard, P. Woodward, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 42, C107.
- [45] O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2302.
- [46] P. J. Kim, H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, 6, 181.
- [47] D. C. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 365; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 354.
- [48] K. Sonogashira, T. Yatake, Y. Tohda, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 291.
- [49] K. Sonogashira, N. Hagihara, S. Takahashi, *Macromolecules* **1977**, 10, 879.
- [50] a) K. Sonogashira, Y. Fujikura, T. Yatake, N. Toyoshima, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 145, 101; b) Y. Fujikura, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Chem. Lett.* **1975**, 1067.
- [51] K. Sonogashira, S. Kataoka, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, 319.
- [52] S. Takahashi, H. Morimoto, E. Murata, S. Kataoka, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1982**, 20, 565.
- [53] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3320.
- [54] S. Takahashi, E. Murata, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1980**, 18, 661.
- [55] K. Sonogashira, K. Ohga, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 188, 237.
- [56] K. Osakada, R. Sakata, T. Yamamoto, *Organometallics* **1997**, 16, 5354.
- [57] K. Osakada, M. Hamada, T. Yamamoto, *Organometallics* **2000**, 19, 458.
- [58] „Nonlinear Optical Properties of Polymers“: A. J. Heeger, J. Orenstein, D. R. Ulrich, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1987**, 109.
- [59] *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers* (Hrsg.: P. N. Prasad, D. R. Ulrich), Plenum, New York, 1988.
- [60] S. Guha, C. C. Frazier, P. L. Porter, K. Kang, S. Finberg, *Opt. Lett.* **1989**, 14, 952.
- [61] C. C. Frazier, S. Guha, W. P. Chen, M. P. Cockerham, P. L. Porter, E. A. Chauchard, C. H. Lee, *Polymer* **1987**, 28, 553.
- [62] W. J. Blau, H. J. Byrne, D. J. Cardin, A. P. Davey, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 245.
- [63] R. D'Amato, A. Furlani, M. Colapietro, G. Portalone, M. Casalboni, M. Falconieri, M. V. Russo, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627, 13.
- [64] S. M. Anaroni, *Macromolecules* **1979**, 12, 94.
- [65] S. Takahashi, E. Murata, M. Kariya, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Macromolecules* **1979**, 12, 1016.
- [66] S. Takahashi, H. Morimoto, Y. Takai, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, 72, 101.
- [67] A. Abe, N. Kimura, S. Tabata, *Macromolecules* **1991**, 24, 6238.
- [68] S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 82, 139.
- [69] S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 3.
- [70] M. S. Khan, A. K. Kakkar, N. J. Long, J. Lewis, P. Raithby, P. Nguyen, T. B. Marder, F. Wittmann, R. H. Friend, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 1227.
- [71] N. J. Long, A. J. P. White, D. J. Williams, M. Younus, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 94.
- [72] C. J. Adams, S. L. James, P. R. Raithby, *Chem. Commun.* **1997**, 2155.
- [73] C. J. Adams, S. L. James, X. Liu, P. R. Raithby, L. J. Yellowlees, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 63.
- [74] M. Karikoni, C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6791.
- [75] W.-Y. Wong, W.-K. Wong, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2761.
- [76] W.-Y. Wong, S.-M. Chan, K.-H. Choi, K.-W. Cheah, W.-K. Chan, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 453.
- [77] W.-Y. Wong, W. T. Wong, K. K. Cheung, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1379.
- [78] W.-Y. Wong, K.-H. Choi, K.-W. Cheah, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 113.
- [79] A. Ferri, G. Polzonetti, S. Licoccia, R. Paolesse, D. Favretto, P. Traldi, M. V. Russo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 4063.
- [80] W.-Y. Wong, K.-H. Choi, G.-L. Lu, J.-X. Shi, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 461.
- [81] K. A. Bunten, A. K. Kakkar, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 2041.
- [82] K. A. Bunten, A. K. Kakkar, *Macromolecules* **1996**, 29, 2885.
- [83] E. Baralt, E. A. Boudreaux, J. N. Demas, P. G. Lenhert, C. M. Lukehart, A. T. McPhail, D. R. McPhail, J. B. Myers, L. Sacksteder, W. R. True, *Organometallics* **1989**, 8, 2417.
- [84] L. Sacksteder, E. Baralt, B. A. DeGraff, C. M. Lukehart, J. N. Demas, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2468.
- [85] H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 2226.
- [86] V. W. W. Yam, L. P. Chau, T. F. Lai, *Organometallics* **1993**, 12, 2197.
- [87] V. W. W. Yam, P. K. Y. Yeung, L. P. Chan, W. M. Kwok, D. L. Phillips, K. L. Yu, R. W. K. Wong, H. Yan, Q. J. Meng, *Organometallics* **1998**, 17, 2590.
- [88] N. W. Alcock, T. J. Kemp, P. G. Pringle, P. Bergamini, O. Traverso, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1659.
- [89] B. Cetinkaya, M. F. Lappert, J. McMeeking, D. E. Palmer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1202.
- [90] B. F. G. Johnson, A. K. Kakkar, M. S. Khan, J. Lewis, A. E. Dray, R. H. Friend, F. Wittmann, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 485.
- [91] S. J. Davies, B. F. G. Johnson, M. S. Khan, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 187.
- [92] M. S. Khan, S. J. Davies, A. K. Kakkar, D. Schwartz, B. Lin, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 424, 87.
- [93] M. E. Wright, *Macromolecules* **1989**, 22, 3256.
- [94] A. Sebald, C. Stader, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 311, 233.
- [95] B. Rybtchinski, D. Milstein, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 870.
- [96] J. J. Garcia, W. D. Jones, *Organometallics* **2000**, 19, 5544, zit. Lit.
- [97] C. Müller, C. N. Iverson, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9718.
- [98] C. Müller, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **2002**, 21, 1190.
- [99] M. S. Khan, S. J. Davies, A. K. Kakkar, D. Schwartz, B. Lin, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 425, 165.
- [100] M. S. Khan, N. A. Pasha, A. K. Kakkar, P. R. Raithby, J. Lewis, K. Fuhrmann, R. H. Friend, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 759.
- [101] D. Zargarian, P. Chow, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 540.

- [102] H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 188.
- [103] H. F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 944.
- [104] T. B. Marder, D. Zargarian, J. C. Calabrese, T. H. Herskovitz, D. Milstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1484.
- [105] P. J. Stang, C. M. Crittell, *Organometallics* **1990**, *9*, 3191.
- [106] P. J. Stang, R. Tykwiński, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4411.
- [107] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Zanobini, P. Zanello, *Organometallics* **1990**, *9*, 241.
- [108] C. Bianchini, F. Laschi, F. Ottaviani, M. Peruzzini, P. Zanello, *Organometallics* **1988**, *7*, 1660.
- [109] C. Bianchini, D. Masi, A. Meli, M. Peruzzini, J. A. Ramirez, A. Vacca, F. Zanobini, *Organometallics* **1989**, *8*, 2179.
- [110] T. Rappert, O. Nuernberg, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 1359.
- [111] O. Gevert, J. Wolf, H. Werner, *Organometallics* **1996**, *15*, 2806.
- [112] S. J. Davies, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, C51.
- [113] B. F. G. Johnson, A. K. Kakkar, M. S. Khan, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, C12.
- [114] Z. Atherton, C. W. Faulkner, S. L. Ingham, A. K. Kakkar, M. S. Khan, J. Lewis, N. J. Long, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 265.
- [115] A. J. Hodge, S. L. Ingham, A. K. Kakkar, M. S. Khan, J. Lewis, N. J. Long, D. G. Parker, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 205.
- [116] M. Younus, N. J. Long, P. R. Raithby, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 55.
- [117] M. Younus, N. J. Long, P. R. Raithby, J. Lewis, N. A. Page, A. J. P. White, D. J. Williams, M. C. B. Colbert, A. J. Hodge, M. S. Kahn, D. G. Parker, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 198.
- [118] M. C. B. Colbert, J. Lewis, N. J. Long, P. R. Raithby, M. Younus, A. J. P. White, D. J. Williams, N. N. Payne, L. Yellowlees, D. Beljonne, N. Chawdhury, R. H. Friend, *Organometallics* **1998**, *17*, 3034.
- [119] Y. Sun, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Organometallics* **1992**, *11*, 4301.
- [120] R. Crescenzi, C. Lo Sterzo, *Organometallics* **1992**, *11*, 4301.
- [121] E. Viola, C. Lo Sterzo, R. Crescenzi, G. Frackey, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 55.
- [122] E. Viola, C. Lo Sterzo, F. Trezzi, *Organometallics* **1996**, *15*, 4352.
- [123] C. Lo Sterzo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1989.
- [124] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 505.
- [125] J. K. Stille, J. H. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2138.
- [126] C. Hartbaum, G. Roth, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 479.
- [127] C. Hartbaum, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1063.
- [128] C. Lo Sterzo, *Synlett* **1999**, *11*, 1704.
- [129] P. Haquette, N. Pirio, D. Touchard, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 163.
- [130] D. Touchard, C. Morice, V. Cadierno, P. Haquette, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 859.
- [131] O. Lavastre, M. Even, P. H. Dixneuf, A. Pacreau, J. Vairon, *Organometallics* **1996**, *15*, 1530.
- [132] O. Lavastre, J. Plass, P. Bachmann, S. Guesmi, C. Moinet, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1997**, *16*, 184.
- [133] D. Touchard, P. Haquette, S. Guesmi, L. Le Pichon, A. Daridor, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1997**, *16*, 3640.
- [134] A. M. McDonagh, I. R. Whittall, M. G. Humphrey, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *519*, 229.
- [135] A. M. McDonagh, I. R. Whittall, M. G. Humphrey, D. C. R. Hockless, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *523*, 33.
- [136] A. M. McDonagh, M. P. Cifuentes, I. R. Whittall, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, D. C. R. Hockless, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 99.
- [137] I. R. Whittall, M. G. Humphrey, S. Houbrechts, J. Maes, A. Persoons, S. Schmid, D. C. R. Hockless, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 277.
- [138] S. K. Hurst, M. P. Cifuentes, J. P. L. Morrall, N. T. Lucas, I. R. Whittall, M. G. Humphrey, I. Asselberghs, A. Persoons, M. Samoc, B. Luther-Davies, A. C. Willis, *Organometallics* **2001**, *20*, 4664, zit. Lit.
- [139] A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Organometallics* **1999**, *18*, 5195.
- [140] A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, S. Houbrechts, T. Wada, H. Sasabe, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1405.
- [141] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
- [142] Y. Zhu, D. B. Millet, M. O. Wolf, S. J. Rettig, *Organometallics* **1999**, *18*, 1930.
- [143] M. V. Baker, L. D. Field, D. J. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 546.
- [144] M. V. Baker, L. D. Field, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 31.
- [145] L. D. Field, A. V. George, T. W. Hambley, E. Y. Malouf, D. J. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 931.
- [146] L. D. Field, A. V. George, E. Y. Malouf, I. H. M. Slip, T. W. Hambley, *Organometallics* **1991**, *10*, 3842.
- [147] L. D. Field, A. V. George, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 217.
- [148] C. Bianchini, D. Mesi, M. Peruzzini, F. Zanobini, P. Frediani, *Organometallics* **1994**, *13*, 4616.
- [149] T. Rappert, A. Yamamoto, *Organometallics* **1994**, *13*, 4984.
- [150] J. Espuelas, M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, L. A. Oro, C. Valero, *Organometallics* **1993**, *12*, 663.
- [151] L. D. Field, A. V. George, F. Laschi, E. Y. Malouf, P. Zanello, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 347.
- [152] M. Y. Choi, M. C. W. Chan, S. Zhang, K. K. Cheung, C. M. Che, K. Y. Wong, *Organometallics* **1999**, *18*, 2074.
- [153] S. G. Davies, J. P. McNally, A. J. Smallridge, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 1.
- [154] M. I. Bruce, R. C. Wallis, *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 1471.
- [155] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 59.
- [156] M. I. Bruce, G. A. Koutsantonis, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 207.
- [157] W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard, A. Persoons, *Nature* **1993**, *363*, 58.
- [158] J. T. Lin, S. S. Sun, J. J. Wu, L. S. Lee, K. J. Lin, Y. F. Huang, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2323.
- [159] J. T. Lin, S. S. Sun, J. J. Wu, Y. C. Liaw, K. J. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 217.
- [160] I. Y. Wu, J. T. Lin, J. Luo, S. S. Sun, C. S. Li, K. J. Lin, C. Tsai, C. C. Hsu, J. L. Lin, *Organometallics* **1997**, *16*, 2038.
- [161] H. P. Xia, W. F. Wu, W. S. Ng, I. D. Williams, G. Jia, *Organometallics* **1997**, *16*, 2940.
- [162] M. I. Bruce, P. J. Low, K. Costuas, J.-F. Halet, S. P. Best, G. A. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1949.
- [163] I. R. Whittall, M. P. Cifuentes, M. J. Costigan, M. G. Humphrey, S. C. Goh, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *471*, 193.
- [164] I. R. Whittall, M. G. Humphrey, D. C. R. Hockless, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1995**, *14*, 3970.
- [165] M. G. Humphrey, I. R. Whittall, *Organometallics* **1996**, *15*, 1935.
- [166] G. A. Koutsantonis, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2316.
- [167] H. Le Bozec, K. Ouzzine, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1991**, *10*, 2768.
- [168] D. Carmona, C. Vega, F. J. Lahoz, R. Atencio, L. A. Oro, M. P. Lamata, F. Viguri, E. San Jose, *Organometallics* **2000**, *19*, 2273.
- [169] C. Menendez, D. Morales, J. Perez, V. Riera, D. Miguel, *Organometallics* **2001**, *20*, 2775.

- [170] N. Le Narvor, C. Lapinte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 357.
- [171] N. Le Narvor, C. Lapinte, *Organometallics* **1995**, *14*, 634.
- [172] T. Weyland, C. Lapinte, G. Frapper, M. J. Calhorda, J. F. Halet, L. Toupet, *Organometallics* **1997**, *16*, 2024.
- [173] T. Weyland, K. Costuas, A. Mari, J. F. Halet, C. Lapinte, *Organometallics* **1998**, *17*, 5569.
- [174] T. Weyland, K. Costuas, L. Toupet, J. F. Halet, C. Lapinte, *Organometallics* **2000**, *19*, 4228.
- [175] R. Denis, L. Toupet, F. Paul, C. Lapinte, *Organometallics* **2000**, *19*, 4240.
- [176] R. Denis, T. Weyland, F. Paul, C. Lapinte, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545–546, 615.
- [177] S. Le Stang, D. Lenz, F. Paul, C. Lapinte, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 189.
- [178] T. Weyland, I. Ledoux, S. Brasselet, J. Zyss, C. Lapinte, *Organometallics* **2000**, *19*, 5235.
- [179] M. Akita, M. C. Chung, A. Sakurai, S. Sugimoto, M. Terada, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1997**, *16*, 4882.
- [180] M. Sakurai, M. Akita, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1999**, *18*, 3241.
- [181] M. I. Bruce, D. A. Harbourne, F. Waugh, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 353.
- [182] N. A. Ustnyuk, V. N. Vinogradova, P. V. Petrovski, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1982**, *3*, 680.
- [183] D. Miguel, V. Riera, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 293, 379.
- [184] H. Lang, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 547.
- [185] W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923.
- [186] U. Bunz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1047; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 969.
- [187] Beispiel: W. Weng, T. Bartik, M. T. Johnson, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1995**, *14*, 889.
- [188] T. Bartik, B. Bartik, M. Brady, R. Dembinski, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 414.
- [189] M. Brady, W. Weng, Y. Zhou, J. W. Seyler, A. J. Amoroso, A. M. Arif, M. Böhme, G. Frenking, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 775.
- [190] W. E. Meyer, A. J. Amoroso, C. R. Horn, M. Jaeger, J. A. Gladysz, *Organometallics* **2001**, *20*, 1115.
- [191] G. Eglinton, W. McCrae, *Adv. Org. Chem.* **1963**, *4*, 225.
- [192] P. Cadiot, W. Chodkiewicz in *Chemistry of Acetylenes* (Hrsg.: H. G. Viehe), Marcel Dekker, New York, **1969**.
- [193] Eine Übersicht: K. Sonogashira in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [194] R. Dembinski, T. Lis, S. Szafert, C. L. Mayne, T. Bartik, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578, 229.
- [195] R. Dembinski, S. Szafert, P. Haquette, T. Lis, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1999**, *18*, 5438.
- [196] T. Bartik, W. Weng, J. A. Ramsden, S. Szafert, S. B. Falloon, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11071.
- [197] S. B. Falloon, S. Szafert, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1033.
- [198] R. Dembinski, T. Bartik, B. Bartik, M. Jaeger, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 810.
- [199] J. Heidrich, M. Steimann, A. Appel, W. Beck, J. R. Phillips, W. C. Trogler, *Organometallics* **1990**, *9*, 1296.
- [200] V. W. W. Yam, V. C. Y. Lau, K. K. Cheung, *Organometallics* **1995**, *14*, 2749.
- [201] V. W. W. Yam, *Chem. Commun.* **2001**, 789.
- [202] V. W. W. Yam, S. H. F. Chong, K. K. Cheung, *Chem. Commun.* **1998**, 2121.
- [203] V. W. W. Yam, S. H. F. Chong, *Organometallics* **2000**, *19*, 5092.
- [204] V. W. W. Yam, W. K. M. Fung, K. M. C. Wong, V. C. Y. Lau, K. K. Cheung, *Chem. Commun.* **1998**, 727.
- [205] J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1821.
- [206] J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 86.
- [207] J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 387.
- [208] A. Hills, D. L. Hughes, N. Kashef, M. A. N. D. A. Lemos, A. J. L. Pompeiro, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1775.
- [209] M. C. Chen, Y. J. Sai, C. T. Chen, Y. C. Lin, T. W. Tseng, G. H. Lee, Y. Wang, *Organometallics* **1991**, *10*, 378.
- [210] M. I. Bruce, M. Ke, P. J. Low, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1998**, *17*, 3539.
- [211] M. I. Bruce, J.-F. Halet, S. Kahlal, P. J. Low, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578, 155.
- [212] M. I. Bruce, B. C. Hall, P. J. Low, M. E. Smith, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300–302, 633.
- [213] M. I. Bruce, M. E. Smith, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 484.
- [214] B. E. Woodworth, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 828.
- [215] J. Perez, L. Riera, V. Riera, S. Garcia-Granda, E. Garcia-Rodriguez, D. Miguel, *Chem. Commun.* **2002**, 384.
- [216] T. C. Stoner, R. F. Dallinger, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5651.
- [217] T. C. Stoner, S. J. Geib, M. D. Hopkins, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 409.
- [218] *Organometallics* (Hrsg.: C. Elschenbroich, A. Salzer), VCH, New York, **1989**, **1993**.
- [219] Eine neuere Arbeit zur π -Koordination von Ag und Cu: D. Rais, D. M. P. Mingos, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2000**, *19*, 5209, zit. Lit.
- [220] B. J. Hathaway in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 533.
- [221] G. van Koten, S. L. James, J. T. B. H. Jastrzebski in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 3 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 57.
- [222] M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, A. Aguirre, S. Garcia-Granda, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, C11.
- [223] J. Diez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, A. Aguirre, S. Garcia-Granda, *Organometallics* **1991**, *10*, 380.
- [224] D. L. Reger, M. F. Huff, *Organometallics* **1990**, *9*, 2807.
- [225] D. L. Reger, M. F. Huff, *Organometallics* **1992**, *11*, 69.
- [226] R. J. Lancashire in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 775.
- [227] V. W. W. Yam, W. K. M. Fung, K. K. Cheung, *Organometallics* **1997**, *16*, 2032.
- [228] C. F. Wang, S. M. Peng, C. K. Chan, C. M. Che, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1853.
- [229] R. J. Puddephatt in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 861.
- [230] A. Grohmann, H. Schmidbaur in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 3 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 1.
- [231] R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.* **1998**, 1055.
- [232] D. M. P. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2045; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1894.
- [233] M. J. Irwin, G. Jia, N. C. Payne, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, *15*, 51.
- [234] G. Jia, N. C. Payne, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1993**, *12*, 4771.
- [235] M. J. Irwin, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1997**, *16*, 3541.
- [236] J. Li, P. Pyykko, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 586.

- [237] G. Jia, R. J. Puddephatt, J. D. Scott, J. J. Vittal, *Organometallics* **1993**, *12*, 3565.
- [238] C. P. McArdle, M. C. Jennings, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3572.
- [239] M. J. Irwin, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, D. S. Yufit, *Chem. Commun.* **1997**, 219.
- [240] V. W. W. Yam, S. W. K. Choi, K. K. Cheung, *Organometallics* **1996**, *15*, 1734.
- [241] A. Jain, K.-M. Chi, T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, J. D. Farr, M. F. Paffett, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 995.
- [242] H. K. Shin, K.-M. Chi, J. Farkas, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 424.
- [243] H. Lang, K. Köhler, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 519.
- [244] H. Lang, S. Köcher, S. Back, G. Rheinwald, G. van Koten, *Organometallics* **2001**, *20*, 1968.
- [245] S. Back, R. A. Gossage, H. Lang, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1457.
- [246] V. W. W. Yam, W. K.-M. Fung, K. K. Cheung, *Organometallics* **1998**, *17*, 3293.
- [247] V. W. W. Yam, W. K.-M. Fung, K. K. Cheung, *Chem. Commun.* **1997**, 963.
- [248] J. Fornies, E. Lalinde, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2587.
- [249] I. Ara, J. Fornies, J. Gomez, E. Lalinde, M. T. Moreno, *Organometallics* **2000**, *19*, 3137.
- [250] V. W. W. Yam, K.-L. Yu, K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2913.
- [251] J. P. H. Charmant, J. Fornies, J. Gomez, E. Lalinde, R. I. Merino, M. T. Moreno, A. G. Orpen, *Organometallics* **1999**, *18*, 3353.
- [252] D. Li, X. Hong, C. M. Che, W. C. Lo, S. M. Peng, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2929.
- [253] V. W. W. Yam, S. W. K. Choi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4227.
- [254] I. R. Whittall, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, D. C. R. Hockless, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 189.
- [255] R. H. Naulty, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, S. Houbrechts, C. Boulton, A. Persoons, G. A. Heath, D. C. R. Hockless, B. Luther-Davies, M. Samoc, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4146.
- [256] B. K. Teo, Y. H. Xu, B. Y. Zhong, Y. K. He, H. Y. Chen, W. Qian, Y. J. Deng, Y. H. Zhou, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6794.
- [257] D. Rais, PhD Thesis, Imperial College, London, **2002**.
- [258] J. R. Johnson, W. L. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 469.
- [259] Y. Imai, K. Aida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2875.
- [260] M. Cano, E. Squivel, A. Santos Marcias, L. Ballester Reventos, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 1153.
- [261] A. Sebald, B. Wrackmeyer, *Spectrochim. Acta Part A* **1982**, *38*, 163.
- [262] W.-Y. Wong, K.-H. Choi, G.-L. Lu, J.-X. Shi, A.-Y. Lai, S.-M. Chan, *Organometallics* **2001**, *20*, 5446.
- [263] F. Bolletta, D. Fabbri, M. Lombardo, L. Prodi, C. Trombini, N. Zuccheroni, *Organometallics* **1996**, *15*, 2415.
- [264] R. J. Cross, M. F. Davidson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1987.
- [265] C. R. Langrick, D. M. McEwan, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2487.
- [266] H. Lang, D. S. A. George, G. Rheinwald, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*–*207*, 101.
- [267] H. Lang, T. Stein, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 41.
- [268] H. Lang, N. Mansilla, G. Rheinwald, *Organometallics* **2001**, *20*, 1592.
- [269] S. Kocher, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 62.
- [270] F. G. Kirchbauer, P.-M. Pellny, H. Sun, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2001**, *20*, 5289.
- [271] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Organometallics* **1994**, *13*, 2903.
- [272] F. G. Kirchbauer, S. Pulst, B. Heller, W. Baumann, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2029; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1925.
- [273] F. G. Kirchbauer, P.-M. Pellny, H. Sun, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2001**, *20*, 5289.
- [274] *Metal Clusters in Chemistry, Vols. 1–3* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [275] J. Lewis, B. Lin, M. S. Khan, M. R. A. Al-Mandhary, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 161.
- [276] C. J. McAdam, N. W. Duffy, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* **1996**, *15*, 3935.
- [277] D. Osella, L. Milone, C. Nervi, M. Ravera, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 1.
- [278] D. Osella, G. Cavigiolio, M. Vincenti, A. Vessieres, I. Laios, G. Leclercq, E. Napolitano, R. Fiaschi, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 242.
- [279] N. Esho, B. Davies, J. Lee, R. Dembinski, *Chem. Commun.* **2002**, 332.
- [280] R. D. Adams, B. Qu, *Organometallics* **2000**, *19*, 2411.
- [281] R. D. Adams, B. Qu, M. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*–*639*, 514.
- [282] O. A. Kizas, V. V. Krivyth, E. V. Vorontsov, O. L. Tok, F. M. Dolgushin, A. A. Koridze, *Organometallics* **2001**, *20*, 4170.
- [283] D. Braga, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. A. Lunnis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1101.
- [284] T. Bin Wen, Y. K. Cheung, J. Z. Yao, W. T. Wong, Z. Y. Zhou, G. C. Jia, *Organometallics* **2000**, *19*, 3803.
- [285] Y. Chi, A. J. Carty, P. Blenkiron, E. Delgado, G. D. Enright, W. Wang, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Organometallics* **1996**, *15*, 5269.
- [286] E. Delgado, Y. Chi, W. Wang, G. Hogarth, P. J. Low, G. D. Enright, S.-M. Peng, G. H. Lee, A. J. Carty, *Organometallics* **1998**, *17*, 2936.
- [287] E. N. M. Ho, Z. Y. Lin, W. T. Wong, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 258.
- [288] P. Mathur, M. O. Ahmed, A. K. Dash, M. G. Walawalkar, V. G. Puranik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2916.
- [289] P. Mathur, *Adv. Organomet. Chem.* **1997**, *41*, 243.
- [290] H. Schottenberger, J. Lukassser, E. Reichel, A. Gallus Müller, G. Steiner, H. Kopacka, K. Wurst, K. H. Ongania, K. Kirchner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*–*639*, 558.
- [291] G. Doisneau, G. Balavoine, T. Fillebein-Khan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 113.
- [292] U. H. F. Bunz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, C8.
- [293] J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, *Organometallics* **1992**, *11*, 2757.
- [294] I. R. Butler, A. L. Boyes, G. Kelly, S. C. Quayle, T. Herzig, J. Sczewczyk, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 403.
- [295] N. J. Long, A. J. Martin, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, M. Younus, *Organometallics* **1999**, *18*, 4261.
- [296] W. Steffen, M. Laskoski, G. Collins, U. H. F. Bunz, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 132.
- [297] T. Yamamoto, T. Morikita, T. Maruyama, K. Kubota, M. Katada, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5390.
- [298] T. Morikita, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*–*639*, 809.
- [299] S. L. Ingham, M. S. Khan, J. Lewis, N. J. Long, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 153.
- [300] Y. Zhu, M. O. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10121.
- [301] W.-Y. Wong, G.-L. Lu, K.-F. Ng, C.-K. Wong, K.-H. Choi, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*–*639*, 159.
- [302] A. Hradsky, B. Bildstein, N. Schuler, H. Schottenberger, P. Jaitner, K.-H. Ongania, K. Wurst, J.-P. Launay, *Organometallics* **1997**, *16*, 392.
- [303] W.-Y. Wong, G.-L. Lu, K. F. Ng, K. H. Choi, Z. Lin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3250.
- [304] C. J. McAdam, E. J. Blackie, J. L. Morgan, S. A. Mole, B. H. Robinson, J. Simpson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2362.

- [305] M. C. B. Colbert, A. J. Edwards, J. Lewis, N. J. Long, N. A. Page, D. G. Parker, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2589.
- [306] M. C. B. Colbert, S. L. Ingham, J. Lewis, N. J. Long, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2215.
- [307] M. C. B. Colbert, J. Lewis, N. J. Long, P. R. Raithby, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 99.
- [308] E. Ruba, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, H. Schottenberger, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 70.
- [309] Y. Zhu, O. Clot, M. O. Wolf, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1812.
- [310] D. Osella, R. Robetto, C. Nervi, M. Ravera, R. D'Amato, M. V. Russo, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, 1, 239.
- [311] E. Champeil, S. M. Draper, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1440.
- [312] C. J. McAdam, N. W. Duffy, B. H. Robinson, J. Simpson, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 179.
- [313] S. Back, H. Pritzkow, H. Lang, *Organometallics* **1998**, 17, 41.
- [314] M. Sato, Y. Kawata, H. Shintate, Y. Habata, S. Akabori, K. Unoura, *Organometallics* **1997**, 16, 1693.
- [315] H. Fink, N. J. Long, A. J. Martin, G. Opronolla, A. J. P. White, D. J. Williams, P. Zanello, *Organometallics* **1997**, 16, 2646.
- [316] N. J. Long, A. J. Martin, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2017.
- [317] N. J. Long, A. J. Martin, A. J. P. White, D. J. Williams, M. Fontani, F. Laschi, P. Zanello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3387.
- [318] J. T. Lin, J. J. Wu, C.-S. Li, Y. S. Wen, K.-J. Lin, *Organometallics* **1996**, 15, 5028.
- [319] U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H. G. Stammler, M. Fontani, P. Zanello, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 733.
- [320] S. Köcher, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 198.
- [321] S.-S. Sun, D. T. Tran, O. S. Odongo, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 132.
- [322] M. Altmann, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 569.
- [323] M. Altmann, V. Enkelmann, G. Lieser, U. H. F. Bunz, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 726.
- [324] J.-P. Tranchier, R. Chavignon, D. Prim, A. Auffrant, J. G. Planas, F. Rose-Munch, E. Rose, G. R. Stephenson, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3311.
- [325] R. R. Schrock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2541, zit. Lit.
- [326] U. H. F. Bunz, L. Kloppenburg, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 478, zit. Lit.
- [327] S. A. Krouse, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1989**, 22, 2569, zit. Lit.
- [328] K. Weiss, A. Michel, E.-M. Auth, U. H. F. Bunz, T. Mangel, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 506.
- [329] W. Steffen, B. Köhler, M. Altmann, U. Scherf, K. Stitzer, H.-C. zur Loyer, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 117.
- [330] W. Steffen, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2000**, 33, 9518.
- [331] G. Brizius, N. G. Pschirer, W. Steffen, K. Stitzer, H.-C. zur Loyer, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12435.
- [332] Y.-C. Tsai, P. L. Diaconescu, C. C. Cummins, *Organometallics* **2000**, 19, 5260.
- [333] C. C. Cummins, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, 47, 685.
- [334] A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5299.
- [335] A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9453.
- [336] A. Mayr, M. P. Yin Yu, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 577, 223.