

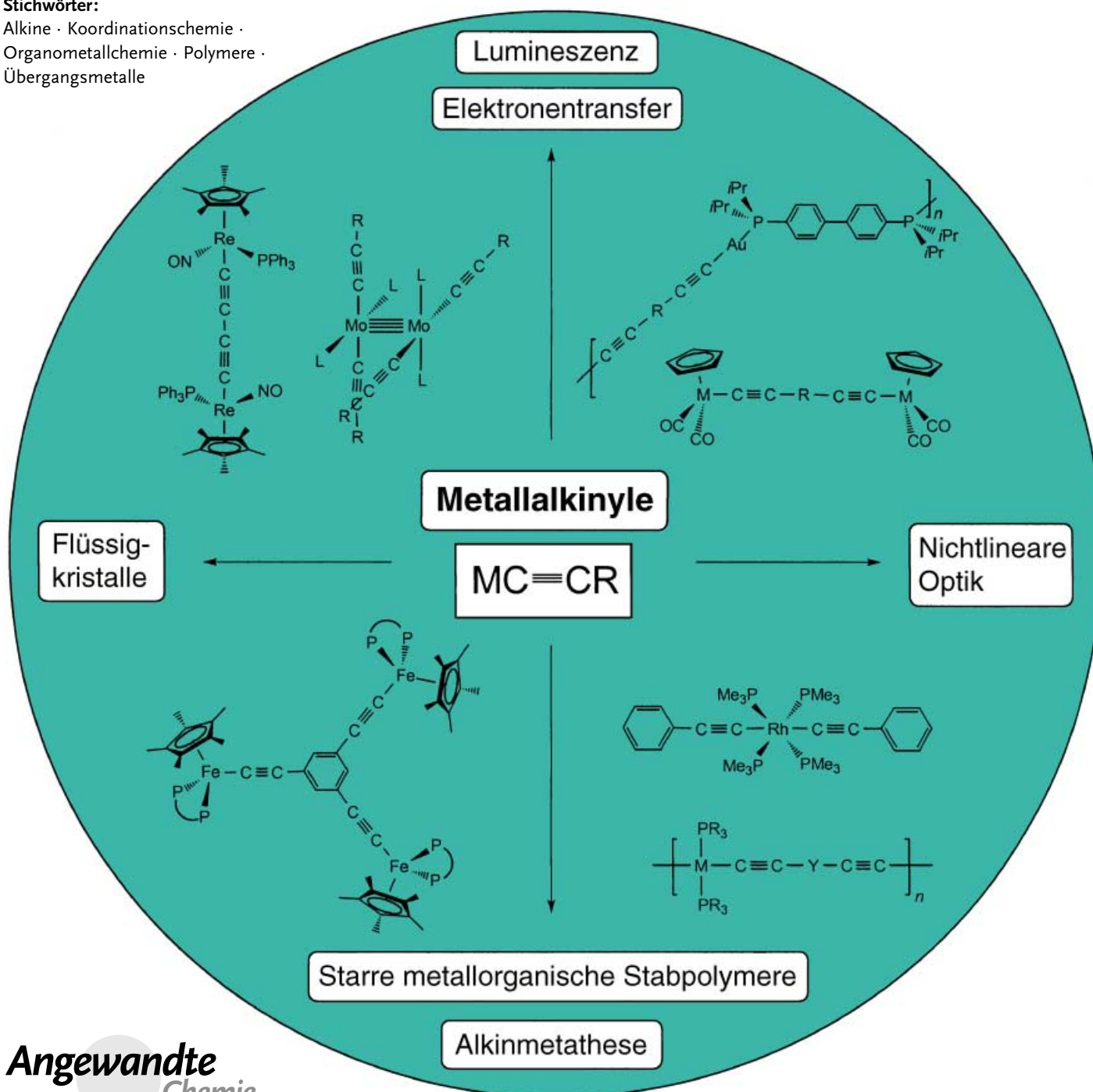
## Übergangsmetallkomplexe mit Alkinen

Metall-Alkynyl- $\sigma$ -Komplexe: Synthesen und Materialien

Nicholas J. Long\* und Charlotte K. Williams

## Stichwörter:

Alkine · Koordinationschemie ·  
Organometallchemie · Polymere ·  
Übergangsmetalle



**M**etallalkynylkomplexe 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 Alkynylreagentien entwickelt wurde. Einige Methoden sind breit anwendbar, andere beschränken sich auf ein spezielles Metall oder Substrat. Wegen der linearen Geometrie der Alkynyleinheit und ihrem ungesättigten Charakter sind die Metallalkynyle 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-Alkynyl- $\sigma$ -Komplexen. Die Entwicklung und Fortschritte insbesondere der letzten zehn Jahre werden in diesem Aufsatz zusammengefasst.

## 1. Einleitung

Die Forschung zu Übergangsmetall-Alkynyl- $\sigma$ -Komplexen hat sich ab Mitte der 80er Jahre rasch intensiviert und erstreckt sich gegenwärtig von Studien zu einfachen Komplexen mit einer einzigen Metall-Alkynyl-Gruppe bis hin zu Polymeren mit 10000  $M-C\equiv C$ -Einheiten in der Polymerkette. Eine von Nast 1982 publizierte Übersicht<sup>[1]</sup> über die Koordinationschemie von Metallalkynylkomplexen basierte noch auf ca. 200 Veröffentlichungen, doch inzwischen lassen sich über 20000 Arbeiten finden, die mit Metallalkynylverbindungen 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,<sup>[2,3]</sup> und das Interesse an metallhaltigen konjugierten Polymeren wächst angesichts des technologischen Potenzials rasch.<sup>[4–12]</sup> 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 „Alkynylstäbe“ sind aufgrund ihrer elektronischen und strukturellen Eigenschaften erfolgversprechende Materialien im Hinblick auf nichtlineare optische Effekte,<sup>[13–16]</sup> Lumineszenz und Photoleitfähigkeit,<sup>[17–22]</sup> elektronische Kommunikation („molekulare Drähte“)<sup>[23]</sup> und flüssigkristallines Verhalten.<sup>[24]</sup> Die Eigenschaften beruhen hauptsächlich auf der starren Stabstruktur, der hohen Stabilität und der ausgeprägten  $\pi$ -Elektronenkonjugation. Die  $C\equiv C$ -Bindung ist außerdem im Fokus von Reaktivitätsstudien; besonders intensiv erforscht werden 1) die Bildung von Clustern,<sup>[25–30]</sup> in denen der Alkynylligand eine Vielzahl von Metallzentren verbrückt,<sup>[30,31]</sup> 2) die Umwandlung des Liganden in Vinyliden-, Allenyliden- oder Cumulenyliden-Einheiten<sup>[32–35]</sup> und 3) Kupplungs- und Abspaltungsreaktionen mit Übergangsmetallzentren.<sup>[36–38]</sup>

## Aus dem Inhalt

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

Die Synthese und Chemie von Metallalkynylen hat sich mittlerweile zu einem äußerst umfangreichen Forschungsgebiet 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 Metallalkynylen vorkommen, aber auch für die zunehmend wichtigen polymeren Analoga von Bedeutung sind.

Zusammen mit den Synthesemethoden der Metallalkynyle wird eine Übersicht über ihre Eigenschaften und Anwendungen in den Materialwissenschaften gegeben. Die Mehrzahl der bislang angewendeten Systeme umfasst  $\sigma$ -Spezies mit gewöhnlich linearem Aufbau. Die sich ebenfalls rasch entwickelnde Forschung zu Verbindungen mit  $\pi$ -Donor( $\eta^2$ )-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, SW72AY (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 Übergangsmetallalkynilen, ihrer strukturellen Vielfalt und ihrer Anwendung in den Materialwissenschaften widmet.

## 2. Bindungsverhältnisse in Metallalkynilen

Übergangsmetallalkinyle können als Komplexe des Liganden  $\text{HC}\equiv\text{C}^-$  betrachtet werden, der isoelektronisch ist zu  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{N}_2$ . Metallalkinyle sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihrer Farbe und ihrer magnetischen Eigenschaften eng verwandt mit den entsprechenden Cyanidkomplexen, und der Alkynylligand lässt sich angesichts ähnlicher Komplexbildungs- und Fällungseigenschaften als Pseudohalogenid auffassen. Folglich werden Übergangsmetallalkinyle oft eher der klassischen Koordinationschemie als der metallorganischen Chemie zugerechnet.<sup>[1]</sup>

Den Alkynyl- und Cyanidliganden verbindet eine einfache Grenzorbinalebeziehung, 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 Alkynylliganden gegenüber anderen Liganden dieser Reihe als gute  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donoren und schwache  $\pi$ -Acceptoren beschreiben. 1995 veröffentlichten Manna, John und Hopkins<sup>[39]</sup> eine ausgezeichnete Übersicht zu den Bindungsverhältnissen in Metallalkynylkomplexen 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  $\pi$ -System der Alkynylgruppe hin. Die Energiedifferenz zwischen den d-HOMOs des Metalls und den  $\pi^*$ -LUMOs des Alkynylliganden ist offenbar zu groß (ca. 15 eV), um ein  $\pi$ -Acceptorverhalten zu ermöglichen,<sup>[39]</sup> es sei denn, die Alkynyleinheit ist mit starken  $\pi$ -Acceptorsubstituenten konjugiert.

Erweiterte Hückel-Bandrechnungen und photoelektronenspektroskopische Messungen<sup>[40–42]</sup> 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  $\text{ML}_n$ -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 Alkynyl- $\pi^*$ -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.<sup>[40]</sup>

## 3. Klassische Synthesewege zu Metallalkynilen

Die konventionelle Synthese von Übergangsmetall-Alkynyl- $\sigma$ -Komplexen beruht auf der Umsetzung von Metallhalogeniden mit einem anionischen Alkynylierungsreagens, z. B. einem Alkalimetall,<sup>[43]</sup> Magnesium<sup>[44,45]</sup> oder Kupfer(I)-alkynyl,<sup>[44,45]</sup> oder auf der direkten Dehydrohalogenierung<sup>[46]</sup> durch Umsetzung von Metallhalogeniden mit aktiven Alkinen mit elektronenziehenden Substituenten.

Bis vor kurzem wurden Alkynyl- $\sigma$ -Komplexe meist durch Umsetzung eines Alkali- oder Erdalkalimetallalkynyls  $\text{RC}\equiv\text{CM}$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}$  usw.) mit einem Übergangsmetallhalogenid  $\text{L}_n\text{MX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) hergestellt oder durch Reaktion des neutralen Alkins mit einem Übergangsmetallkomplex. Beim ersten Reaktionstyp handelt es sich um eine Substitutionsreaktion, wobei das Alkynylanion 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- $\pi$ -Wechselwirkungen. Jedoch wird in zunehmendem Maße auch mit  $\sigma$ -Alkynylderivaten gearbeitet, sodass eine Serie von Calcium-, Strontium- und Bariumtriphenylsilylthynderylderivaten charakterisiert werden konnte.<sup>[47]</sup>



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 Forschungsinteressen gehören mehrzählige N-, S- und P-Ferrocenliganden, substituierte Phthalocyanine und Übergangsmetallalkynylkomplexe. Er ist Autor des Lehrbuchs „Metalloenes“.

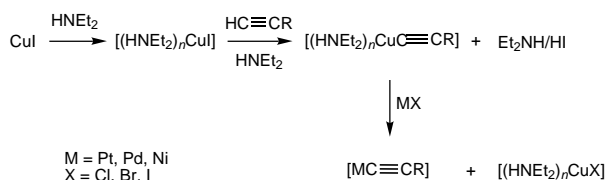


Charlotte Williams, geboren 1975 in Gloucester, erhielt 1998 am Imperial College in London ihren BSc und promovierte 2001 mit der unter Anleitung von Dr. Nicholas J. Long und Prof. Vernon C. Gibson angefertigten Dissertation „Novel Ferrocenediyl Ligands and Their Potential for Catalysis“. Gegenwärtig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

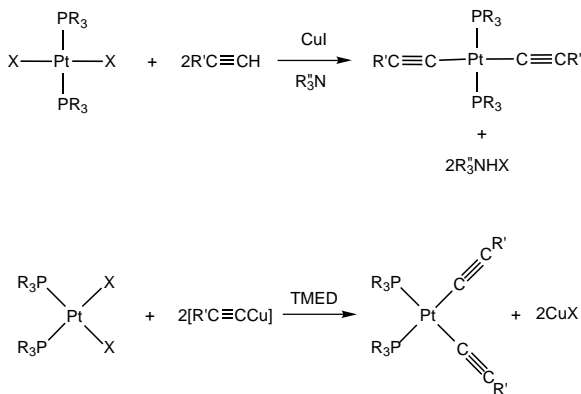
## 4. Metallalkynyle: Ni, Pd, Pt

### 4.1. Kupferkatalysierte Dehydrohalogenierung

Hagihara et al. entwickelten 1970 eine Methode zur Synthese von Übergangsmetall-Alkynyl- $\sigma$ -Komplexen durch direkte Dehydrohalogenierung in der Reaktion von Metallhalogeniden von Übergangsmetallen der 10. Gruppe (Ni, Pd, Pt) mit aktiven Alkinen mit elektronenziehenden Substituenten.<sup>[46]</sup> 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 Dialkynylverbindungen mit *trans*-Stellung der Liganden an den quadratisch-planar umgebenen Metallzentren.<sup>[48,49]</sup> Eine Synthesemethode für *cis*-Derivate, in der *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (TMED) verwendet wird, wurde ebenfalls entwickelt (Schema 2).<sup>[50a]</sup>



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

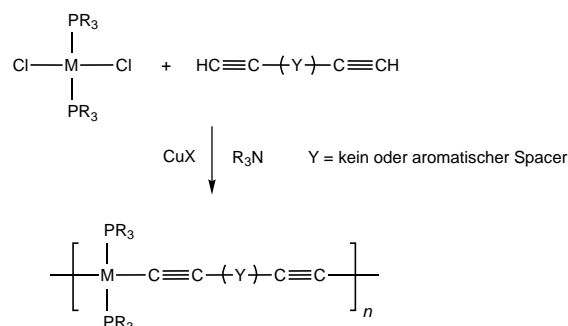


**Schema 2.** Bildung von *cis*-Dialkynylplatinkomplexen.

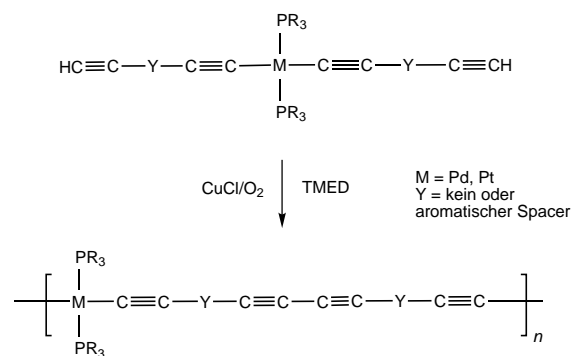
Zur Herstellung von Verbindungen mit terminalen Alkynylprotonen ist ein großer Überschuss an Alkin erforderlich, um eine Weiterreaktion zu Oligomeren oder Polymeren zu vermeiden. In Aminen als Lösungsmittel wird unter Rückflussbedingungen ein langsamer Isomerisierungsprozess zwischen den *cis*- und *trans*-Formen 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  $-20^\circ\text{C}$  aufbewahrt werden.

Die ersten Polymere, die mit dieser Methode 1975 erhalten werden sollten,<sup>[50b]</sup> hatten zwar nur niedrige Molekulargewichte, waren aber aufgrund von  $\text{P}n\text{Bu}_3$ -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  $\text{R} = n\text{Bu} > \text{Et} > \text{Me}$  ab. Aufbauend auf den bahnbrechenden Arbeiten von Hagihara et al.<sup>[4,50]</sup> gehören die so erhaltenen starren  $\sigma$ -Alkynylpolymerstäbe 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  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -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).<sup>[51,52]</sup>
- **Oxidative Kupplung:** Bei dieser Methode wird in Gegenwart katalytischer Mengen Kupfer(I)-halogenid und  $\text{O}_2$  (die gleiche Reagentienkombination wird in der Hay-Kupplung eingesetzt<sup>[53]</sup>) die Homokupplung von diterminalen Alkynylen ausgeführt (Schema 4).<sup>[54]</sup> Die Methode ist präparativ wertvoll, weil bei üblicherweise hohen Polymerisationsgraden keine Einschränkung hinsichtlich



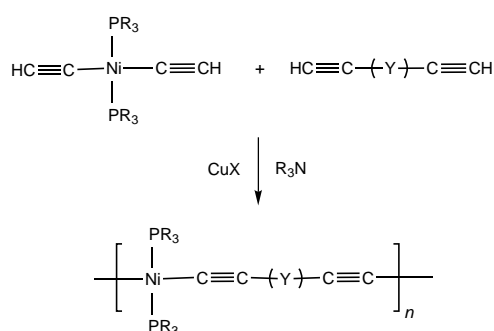
**Schema 3.** Bildung von starren  $\sigma$ -Alkynyl-Stabpolymeren durch Kupferkatalysierte Dehydrohalogenierung.



**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.

- **Alkynylligandenaustausch:** Der dritte Cu-katalysierte Syntheseweg, der hauptsächlich zur Herstellung von Ni-haltigen Polymeren in Aminlösung angewendet wird, beruht auf einem Alkynylligandenaustausch.<sup>[55]</sup> Um eine Zersetzung des Polymers zu verhindern, müssen kleine Mengen  $\text{PR}_3$  zugesetzt werden, die die Phosphandissoziation vom Metallzentrum unterdrücken. (Schema 5).

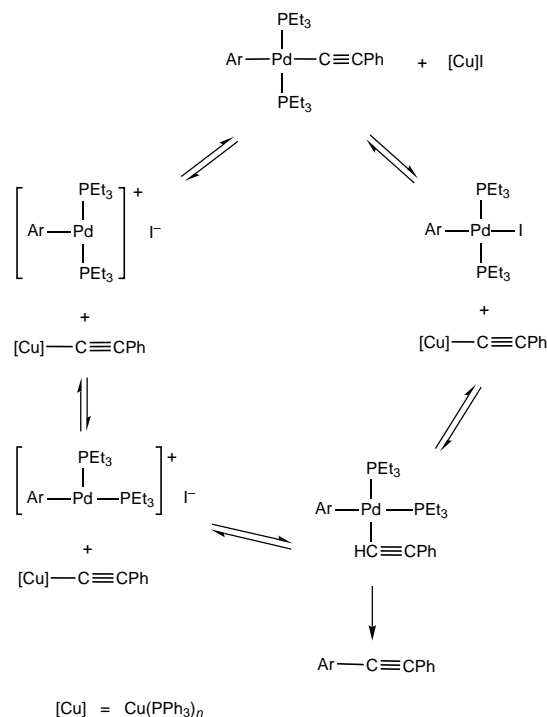


**Schema 5.** Kupfer-katalysierter Alkinylligandenaustausch.

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-Alkynyl an ein Pd-Zentrum offenbar reversibel ist und das Gleichgewicht zu einem Produktgemisch führen kann.<sup>[56]</sup> Zwei Mechanismen wurden vorgeschlagen, um die Bildung des Kupplungsprodukts zu erklären: Im einen Fall bewirkt die Cu-I-induzierte Abspaltung eines  $\text{PEt}_3$ -Liganden vom Pd-Komplex die dissoziative reduktive Eliminierung des Aryl- und Alkinylliganden aus  $[\text{Pd}(\text{Ar})(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PEt}_3)]$ . Gemäß dem zweiten, in Schema 6 dargestellten Mechanismus führt ein Alkinylligandentransfer



**Schema 6.** Mechanismus der Kupfer-katalysierten Bildung von Metallalkynylen.

zwischen Pd und Cu zu einem Gemisch aus *trans*- und *cis*-[PdAr(C≡CPh)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Aus dem gebildeten *cis*-Komplex entsteht offenbar unter schneller reduktiver Eliminierung das Produkt. Im Fall von Pt stellt sich wegen der Stabilität der Pt-Alkinyne kein solches Gleichgewicht ein, und dementsprechend werden keine Kupplungsprodukte beobachtet. Die hohe Stabilität der Pt-C-Bindung wird einer beträchtlichen Rückbindung von der Alkynylgruppe zum Pt-Zentrum zugeschrieben.

Der intermolekulare Alkinylligandentransfer in Pd<sup>II</sup>- und Pt<sup>II</sup>-Komplexen wurde eingehend untersucht.<sup>[57]</sup> Beobachtet wird ein Alkinylligandentransfer zwischen Dialkynyl- und Diiodokomplexen von Pd und Pt, der je nach Art der Alkynylgruppe und Reaktionsbedingungen zu einer Komproportionierung der Pd-Komplexe oder einem Ligandentransfer von Pd zu Pt führt. Zweifellos spielen das Metallzentrum, der Substituent am Alkinylligand 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.<sup>[5,6,10,11]</sup>

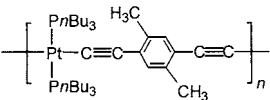
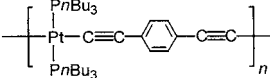
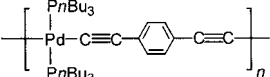
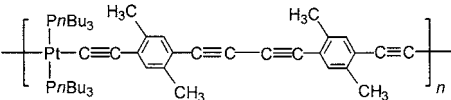
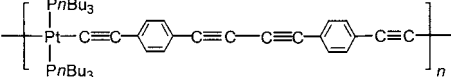
was wohl hauptsächlich auf die Vielseitigkeit der Synthesen, aber auch auf die einzigartigen Eigenschaften der Produkte zurückzuführen ist. Das Vorkommen von hoch polarisierbaren Übergangsmetalleinheiten und die  $\pi$ -Konjugation entlang der Hauptkette bedingen einige wichtige Eigenschaften, darunter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

#### 4.1.3.1. Nichtlineare optische Eigenschaften

Polymere Materialien mit ausgedehnter  $\pi$ -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.<sup>[58,59]</sup> Metallorganische Systeme waren als erfolgversprechend eingestuft worden,<sup>[13–15]</sup> und die hier vorgestellten Platinpolyine weisen tatsächlich hohe Hyperpolarisierbarkeiten  $\gamma$  auf, die denen anorganischer Halbleiter wie InSb ( $1700 \times 10^{-36}$  esu) und Ge ( $1300 \times 10^{-36}$  esu) ähneln<sup>[60–62]</sup> und die  $\gamma$ -Werte der entsprechenden rein organischen Analoga übertreffen. In Tabelle 1 sind die  $\gamma$ -Werte einiger Metallpolyine zusammengefasst; die Werte hängen sowohl vom Metall als auch vom Arenspacer und der Konjugationslänge ab.

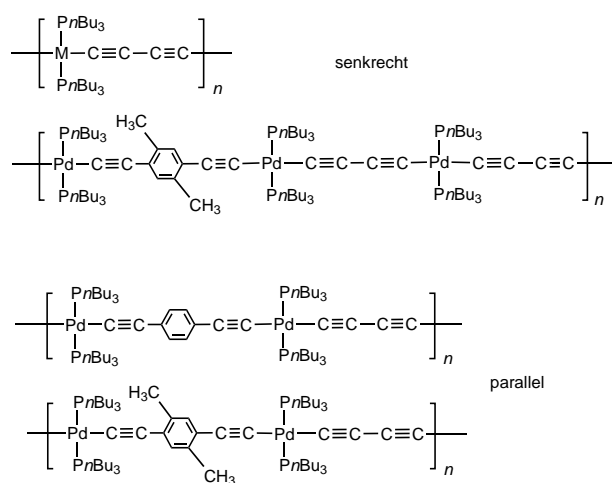
Kürzlich wurden an einer Reihe von symmetrischen und unsymmetrischen Pt<sup>II</sup>-Dialkynylen mit Push-pull-Charakteristik Messungen der NLO-Effekte zweiter und dritter Ordnung ausgeführt.<sup>[63]</sup> In Gegenwart von Ferrocenyl- („push“) und Nitrogruppen („pull“) erhält man erfolgversprechende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

**Tabelle 1:** Nichtlineare optische Hyperpolarisierbarkeit dritter Ordnung von Metallpolyinen.

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

#### 4.1.3.2. Flüssigkristallines Verhalten

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

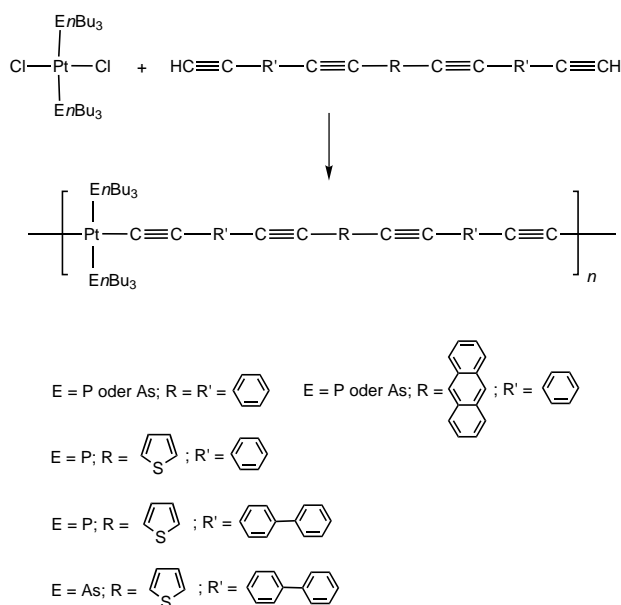


**Schema 7.** Flüssigkristalline Palladiumpolyine.

#### 4.1.3.3. Optische Spektroskopie und Untersuchungen der Bandlücken

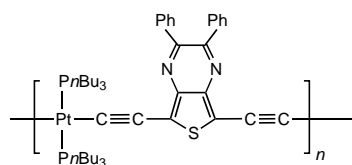
Untersuchungen der optischen Absorption, Photolumineszenzspektroskopie und Extended-Hückel-Rechnungen zeigen, dass Metallpolyine ein delokalisiertes Polymergerüst haben, dessen Elektronenstruktur durch den Übergangsmetalltyp, die anderen Liganden und den aromatischen Spacer modifiziert sein kann.<sup>[18,19,70–73]</sup> 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 Dialkynylmonomere. Dies sowie die kleinere optische Bandlücke des Trialkynyl-verbrückten Polymers gegenüber der des Dialkynylderivats (3.12 eV gegenüber 3.23 eV) wird auf eine stärker ausgedehnte  $\pi$ -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 Halbleitereigen-

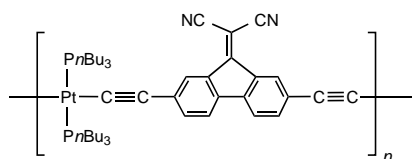


**Schema 8.** Synthese von Platinpolyinen mit unterschiedlichen aromatischen Spacern.

schaften vielen konjugierten organischen Polymeren ( $< 1$  eV) unterlegen.<sup>[74]</sup> Allerdings wurde über ein Platinpolyin mit einer Bandlücke von 1.77 eV berichtet. Dabei wurde mithilfe alternierender Elektronendonator- (*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).<sup>[17]</sup> Eine Reihe weiterer Spacergruppen wurde in Verbindung mit Platin(II)-alkinyl eingesetzt, darunter das elektronenreiche Ferrocenylfluoren (2.1 eV),<sup>[75]</sup> Bithiazoldiyl mit Donor-Acceptor-Eigenschaften (2.35 eV),<sup>[76]</sup> Pyridyleinheiten,<sup>[77]</sup> 9-Acridon- und Dansyl-Einheiten zur Erzeugung einer blauen Lumineszenz,<sup>[78]</sup> Porphyrine<sup>[79]</sup> und, wohl am interessantesten, die Donor-Acceptor-Einheit 9-Dicyanmethylenfluoren-2,7-diyl (Schema 10),<sup>[80]</sup> mit der man eine



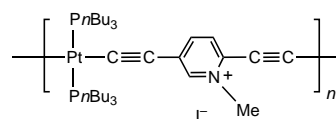
**Schema 9.** Ein Platinpolyin mit Donor- und Acceptoreinheiten, das eine kleine Bandlücke aufweist.



**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,<sup>[81,82]</sup> und wie bei allen starren metallorganischen Stabpolymeren liegen die  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge bei niedrigerer Energie als bei den entsprechenden Monomeren, was die Delokalisierung entlang des Polymergerüsts erkennen lässt (Schema 11). Eine Quaternisierung des N-Atoms im Pyridinring führt zu einer verbesserten Elektronendelokalisierung und ermöglicht den Zugang zu einem stabilen Polymer mit positiven Ladungen am Polymergerüst.



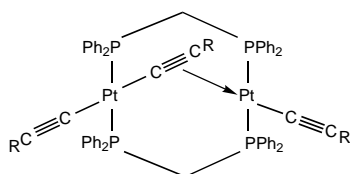
**Schema 11.** Ein Platinpolyin mit quaternisierten Pyridineinheiten.

#### 4.1.3.4. Lumineszenz

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

Eine ortsspezifische Lumineszenz der einkernigen  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Alkinyle<sup>[84]</sup> *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.<sup>[85]</sup> trafen ähnliche Zuordnungen bei einer Serie einkerniger Komplexe vom Typ *trans*- $[\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{L}_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ). 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  $\pi$ - $\pi^*$ -Zustand der Alkynyleinheiten zugeordnet werden.<sup>[18,19]</sup>

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)methan), wurden von Yam et al.<sup>[86,87]</sup> ausführlich untersucht. Die erstmalige Isolierung eines solchen Komplexes war 1987<sup>[88]</sup> 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



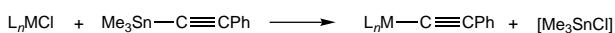
**Schema 12.** Eine zweikernige Platinalkynyleinheit mit „A“-Struktur. R = *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ph, *t*Bu.

Struktur sind. Mit R = Phenyl oder Tolyll entstehen demgegenüber Dimere mit Face-to-Face-Struktur vom Typ [Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)(C≡CR)<sub>4</sub>]. Durch Deprotonierung von Phenylalkin mit Quecksilber(II)-acetat gelang allerdings die Synthese eines solchen Pt<sup>II</sup>-Homodimetall-A-Komplexes, der die sterisch weniger anspruchsvolle und elektronenärmere Phenylalkynyleinheit enthält. Das so zugängliche Quecksilberphenylalkynyl wird anschließend mit [Pt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in Ethanol unter Rückfluss umgesetzt, wobei das Produkt mit A-Struktur in ansprechender Ausbeute entsteht.

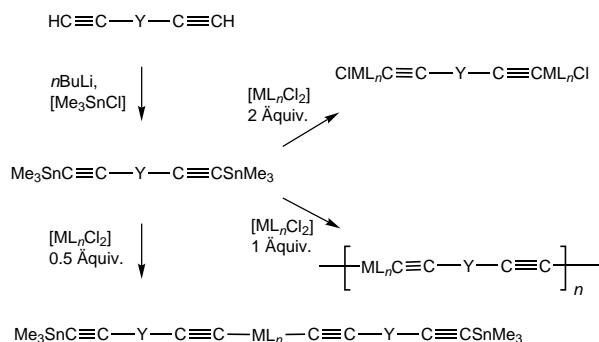
Im Festzustand und in flüssigen Lösungen zeigen diese Verbindungen mit A-Struktur eine intensive langlebige Lumineszenz. Das Zentrum der breiten Emissionsbande liegt zwischen 570 und 650 nm. Ein Vergleich der Festkörperemissionsenergien der Komplexe [Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)(μ-C≡CR)(C≡CR)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> bei 77 K zeigt, dass die Energien der Übergänge der Reihe R = *p*-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> < Ph < *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> < *p*-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> < *p*-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> < *t*Bu folgen. Dies stützt die Theorie einer zunehmenden Energie des π-π\*-Übergangs im Alkynylliganden und somit einer Beteiligung der π\*(C≡CR)-Orbitale am Übergang.

#### 4.2. Metathesen mit Trimethylstannylreagentien

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).<sup>[89]</sup> Lewis et al. synthetisierten in Gegenwart von katalytischem CuI eine Vielzahl von Monomeren, Dimeren und Polymeren aus Trimethylstannylalkynylliganden und Metallchloriden in unterschiedlichen Verhältnissen in Toluol oder chlorierten Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel (Schema 14).<sup>[18,90–92]</sup> Zwar ist ein zusätzlicher Schritt zur Synthese der Trimethylstannyliganden nötig (Umsetzung des Alkins mit *n*BuLi und danach mit Me<sub>3</sub>SnCl<sup>[93]</sup>), und toxisches Me<sub>3</sub>SnCl 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(trimethylstannyl)ethin mit 1 Äquivalent *trans*-[MCl<sub>2</sub>(PnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] werden die Polymere in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten. Mit M = Pt ist das Molekulargewicht der

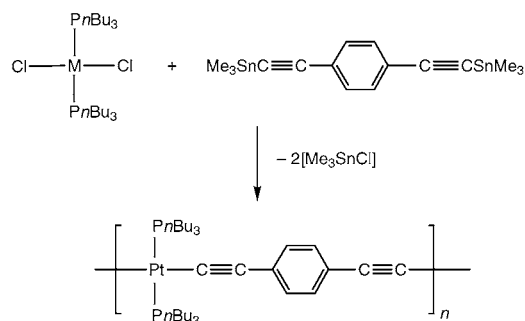


**Schema 13.** Bildung von Metallalkynylen mit Trimethylstannylreagentien.



**Schema 14.** Schematische Darstellung der Vielseitigkeit von Trimethylstannylalkynylliganden.

Polymere im Schnitt 30000 Da größer (bis zu *M*<sub>w</sub> = 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 Trimethylstannylmetathese.

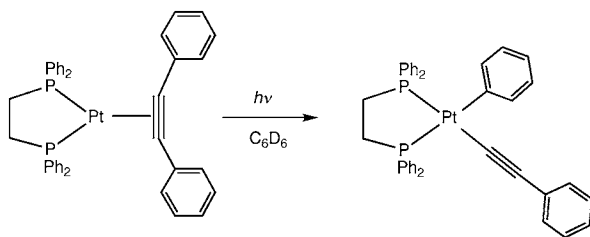
Ähnlich wie bei der Dehydrohalogenierungsmethode waren die Molekulargewichte der analogen Ni- und Pd-Polymere allerdings weit niedriger (*M*<sub>w</sub> = 20000–30000). Die beschriebenen Verbindungen sind alle symmetrisch, wenngleich Wrackmeyer et al.<sup>[94]</sup> über eine anfängliche Bildung der unsymmetrischen Dialkynyle *trans*-[Pt(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(C≡CR)(C≡CR')] (R = Me, Ph; R' = H) bei der Reaktion von *trans*-[Pt(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Cl)(C≡CR)] mit Me<sub>3</sub>SnC≡CR berichteten. In Lösung wurde eine langsame Umwandlung der unsymmetrischen in symmetrische Alkynyle beobachtet, die vermutlich in Gegenwart von Me<sub>3</sub>SnCl 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.<sup>[38,95,96]</sup>

Jones et al. beschrieben die Synthese einer Reihe von Pt<sup>0</sup>-Diphenylacetylen-Komplexen mit chelatbildenden P,N- oder P,P-Liganden, die unter Spaltung der C(sp)-C(sp<sup>2</sup>)-Bindung von Diphenylacetylen verläuft (Schema 16). Die η<sup>2</sup>-Alkin-





**Schema 16.** Übergang von einer  $\eta^2$ - zu einer  $\eta^1$ -Alkynylkoordination an ein Platinzentrum.

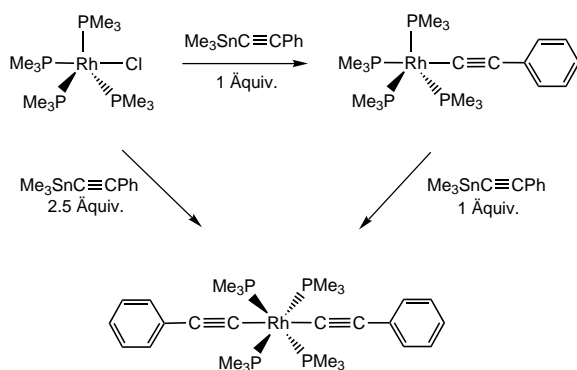
komplexe werden unter photolytischen Bedingungen quantitativ in die Oxidationsprodukte umgewandelt.<sup>[97]</sup> Interessanterweise kann die oxidative Addition von Diphenylacetylen an das Metallzentrum reversibel sein, sodass die Pt- $\eta^2$ -Alkynylkomplexe durch thermische Aktivierung wieder zurückgewonnen werden. Ebenfalls beschrieben ist ein ähnlicher reversibler Bindungsbruch bei Ni<sup>0</sup>-Komplexen<sup>[96]</sup> und die thermische und photochemische Aktivierung einer Si-C-Bindung in donorstabilisierten Pt<sup>0</sup>- $\eta^2$ -Alkin-Komplexen.<sup>[98]</sup>

## 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.

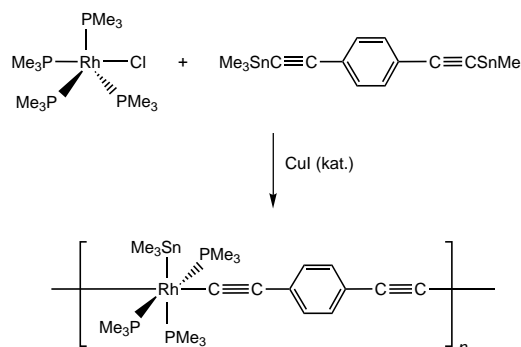
### 5.1. Synthese mit Trimethylstannylreagentien

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



**Schema 17.** Bildung von Rhodiumalkynilen durch Trimethylstannylreagentien.

eines zweiten Moleküls Trimethylstannylalkin an die vorliegende Monoalkynylverbindung. Wegen der *trans*-Anordnung der Alkynylliganden ist der erhaltene Dialkynylkomplex 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 Dialkynylkomplexe *cis*-Konfiguration auf.

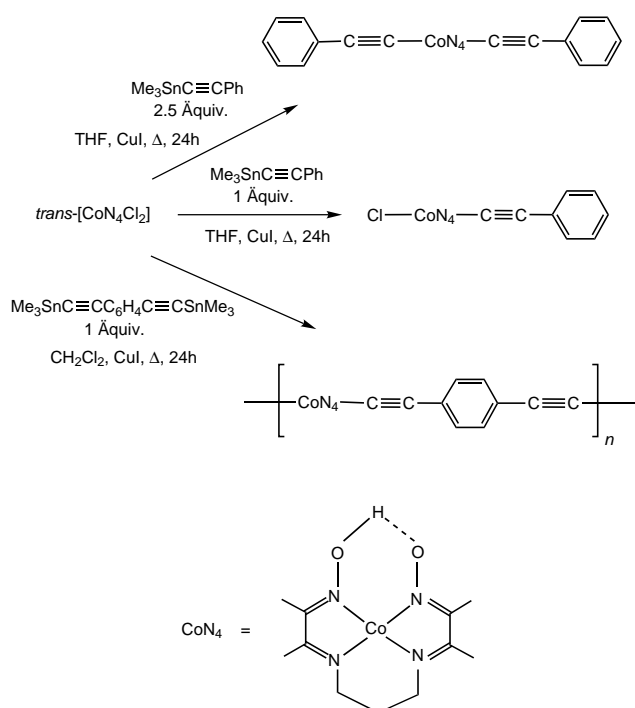


**Schema 18.** Bildung von starren Rhodiumalkynyl-Stabpolymeren.

Die Trimethylstannyl-Methode wurde auf die Synthese von Co<sup>III</sup>-Analoga übertragen, wobei ein N<sub>4</sub>-Pseudomakrocyclus zur Stabilisierung des Co-Zentrums nötig war.<sup>[100]</sup> Mit diesem Ansatz wurden Mono-, Di- und polymere Alkynyl- $\sigma$ -Komplexe hergestellt (Schema 19); im IR-Spektrum nimmt die  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Absorption beim Übergang von der Monoalkynyl- zur polymeren Verbindung ab, was auf eine zunehmende  $\pi$ -Elektronenkonjugation hindeutet. Die ähnlich wie bei den Übergangsmetallen der 10. Gruppe beobachtete Abnahme der Bandenmaxima weist auf die metallvermittelte zunehmende Wechselwirkung zwischen den Alkynyleinheiten hin. Dass die Verkleinerung der Peakhöhen jedoch weniger ausgeprägt ist als bei den Analogia der 10. Gruppe spiegelt vermutlich die Kompatibilität der überlappenden Metall- und  $\pi(\text{C}\equiv\text{C})$ -Orbitale wider.

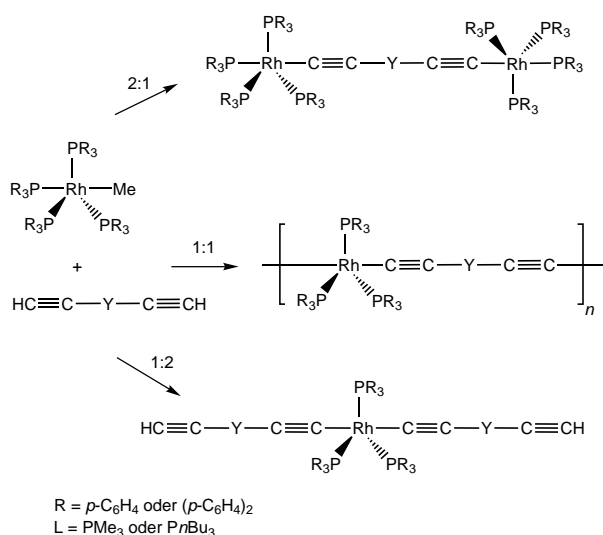
### 5.2. Synthese durch Eliminierung von Methan

Eine neuartige Methode zur Synthese von Monomeren, Oligomeren und Polymeren, die die direkte oxidative Addition terminaler Alkine an  $\text{L}_4\text{RhMe}$  unter Abspaltung von Methan umfasst, wurde von Marder et al.<sup>[101,102]</sup> eingeführt (die Reaktion wird analog zu der von Klein et al.<sup>[103]</sup> beschriebenen Synthese von  $[\text{Co}(\text{PMe}_4)_4(\text{C}\equiv\text{CPh})]$  ausgeführt). Dem Ansatz zufolge reagieren terminale Alkine durch oxidative Addition an  $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$  glatt unter Bildung von *cis*- $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{H})]\text{Cl}$ .<sup>[104]</sup> Die Struktur dieses oktaedrischen Komplexes wurde röntgenkristallographisch analysiert; die Bindungslängen deuten darauf hin, dass keine  $\pi$ -Rückbindung von den Rh-d-Orbitalen in die Alkynyl- $\pi^*$ -Orbitale



**Schema 19.** Bildung von Cobaltalkynylverbindungen mithilfe eines pseudomacrocyclischen  $\text{N}_4$ -Liganden.

vorliegt. Durch Umsetzung der gleichen Verbindung mit zwei Äquivalenten eines Dialkynylliganden entstehen zweikernige Kationen vom Typ  $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4(\text{H})(\text{C}\equiv\text{C-X-C}\equiv\text{C})-\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4]^{2+}$ , die sich mit wässriger Base (z. B. KOH) in die neutralen zweikernigen  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplexe  $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4(\text{C}\equiv\text{C-X-C}\equiv\text{C})\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4]$  überführen lassen. Die gleiche Synthese-strategie wurde zur Herstellung von  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Oligomeren und  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Polymeren unter Eliminierung von Methan und Abspaltung eines Phosphanliganden angewendet (Schema 20). Mit

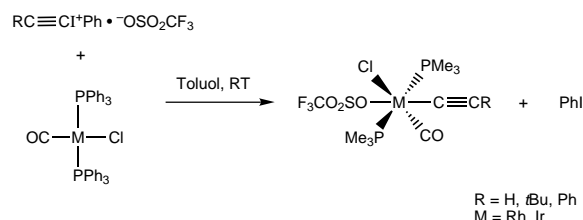


**Schema 20.** Synthese von Rhodiumalkynyloligomeren und -polymeren unter Eliminierung von Methan und Abspaltung eines Phosphanliganden.

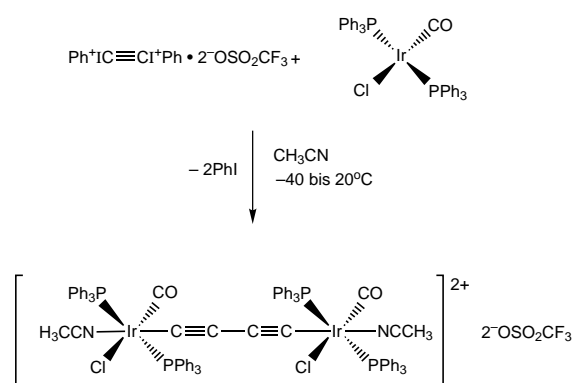
$\text{L} = \text{PMe}_3$  wurden unlösliche Polymere erhalten; die Polymere mit  $\text{PnBu}_3$ -Liganden waren zwar löslich, aber nach wie vor schwierig zu charakterisieren. Ebenfalls möglich ist die Polymersynthese ausgehend von  $[\text{Rh}(\text{PBu}_3)_4]\text{BPh}_4$ , MeLi und 1 Äquivalent  $\text{HC}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CH}$ .

### 5.3. Synthese mit Alkynyliodoniumtriflaten

Stang et al. schlugen eine grundlegend andere Methode zur Synthese von Rh- und Ir-Alkynylen vor,<sup>[105]</sup> die auf einer Substitution mit Alkynyliodoniumtriflaten 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  $\text{RC}\equiv\text{C}^+$  als Synthon ein (Schema 21). Die Ausbeuten der sechsfach koordinierten  $\text{Rh}^{\text{III}}$ - und  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Komplexe sind ausgezeichnet (80–90 %), und die Methode wurde später zur Herstellung von kationischen Dimetall-Diinen weiterentwickelt (Schema 22).<sup>[106]</sup> Auf die Synthese anderer Übergangsmetalle wurde der Ansatz bislang nicht übertragen.



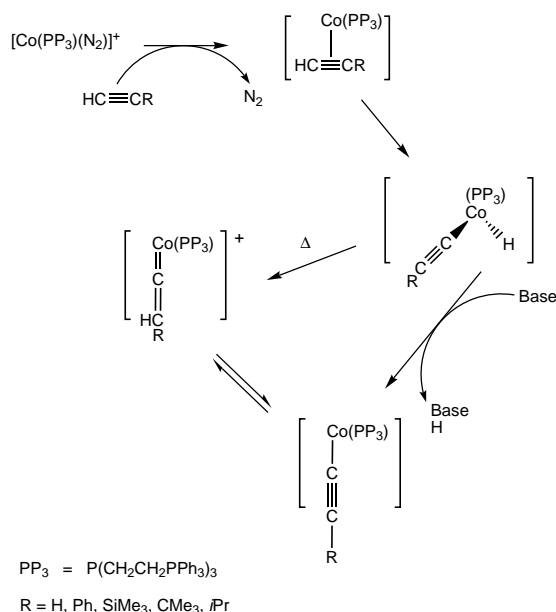
**Schema 21.** Synthese von Rhodium- und Iridiumalkynylen mit Alkynyliodoniumtriflaten.



**Schema 22.** Bildung kationischer Iridiumdiinyle.

### 5.4. Synthese unter $\text{N}_2$ - oder $\text{H}_2$ -Eliminierung

Bianchini et al. beschrieben einen Syntheseweg zu  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Alkynylen unter Eliminierung von Distickstoff.<sup>[107]</sup> Der Reaktionsmechanismus wurde eingehend untersucht, insbesondere hinsichtlich der Faktoren, die die  $\sigma$ -Alkynyl/Vinyliden-Umwandlung steuern (Schema 23). Es wurde postuliert, dass unter leicht erfolgender  $\text{N}_2$ -Abspaltung eine 16-Elektronen-Spezies entsteht, die mit terminalen Alkinen unter

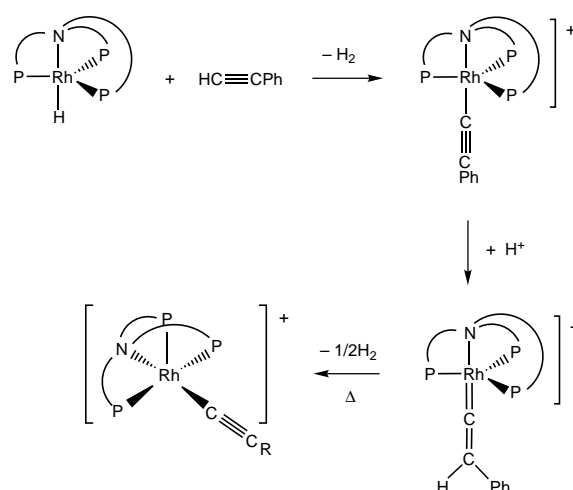


**Schema 23.** Synthese von Cobaltalkynylen unter  $N_2$ -Eliminierung.

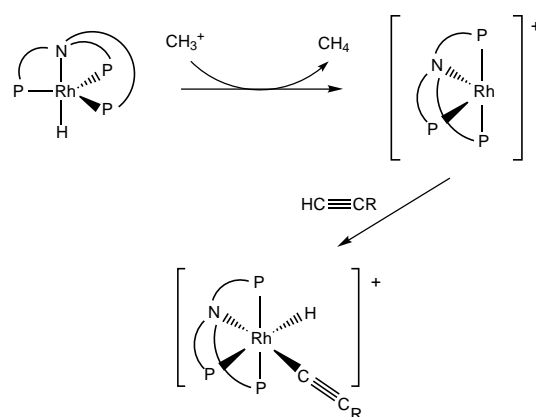
Bildung von Alkin- $\pi$ -Komplexen (kinetisch kontrolliertes Produkt) oder Vinyliden- $\pi$ -Komplexen (thermodynamisch kontrolliertes Produkt) reagiert. Auf dem Weg vom  $\pi$ -gebundenen Alkinkomplex zum Vinylidenkomplex durchläuft das System eine dritte Spezies, einen  $Co^{III}$ -Hydridoalkynylkomplex, der thermodynamisch stabiler ist als der  $\pi$ -gebundene Alkinkomplex, aber instabiler als der  $\pi$ -gebundene Vinylidenkomplex. Die Temperatur, bei der der Hydridoalkynylkomplex in den Vinylidenkomplex umlagert, hängt entscheidend von den elektronischen Eigenschaften der R-Gruppe ab. Die Stabilität der Hydridoalkynylkomplexe nimmt in folgender Reihe ab:  $R = SiMe_3 \gg Ph > H \gg CMe_3 > Pr = \text{Pentan}$ . 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 Hydridoalkynylkomplexes in den Vinylidenkomplex festgestellt, vermutlich weil die Rh-H-Bindung stärker ist als die Co-H-Bindung.<sup>[107]</sup>

Im Zuge von Studien zur Umwandlung von Vinylidenliganden synthetisierten Bianchini et al. einige neuartige Rh-Alkynyl- $\sigma$ -Komplexe durch Einführung stabilisierender vierzähliger Liganden vom Typ  $NP_3$  oder  $PP_3$  ( $N(CH_2CH_2PPh_2)_3$  und  $P(CH_2CH_2PPh_2)_3$ ) am Rh-Zentrum unter  $H_2$ -Eliminierung (Schema 24).<sup>[108]</sup> Die Reaktion lässt sich auch unter Methan-Eliminierung durch elektrophilen Angriff von  $CH_3^+$  (aus  $MeOSO_2CF_3$ ) auf die trigonal-bipyramidalen Hydride  $[(NP_3)RhH]$  und  $[(PP_3)RhH]$  ausführen. Das entstehende 16-Elektronen-Kation  $[(NP_3)Rh]^+$  reagiert mit terminalen Alkinen unterschiedlichen Typs unter Bildung von *cis*-Hydridoalkynylkomplexen von  $Rh^{III}$  (Schema 25).<sup>[109]</sup> Ursprüngliches Ziel dieser Studien war die Synthese einer neuen Klasse von Vinyliden- und Vinylphosphoniumkomplexen von  $Rh^I$  durch elektrophilen Angriff auf das  $\beta$ -C-Atom von  $\sigma$ -gebundenen Alkynylliganden.

Einige neuartige  $Rh^{III}$ -Alkynylkomplexe wurden von Werner et al.<sup>[110]</sup> im Verlauf ihrer Untersuchungen an Viny-

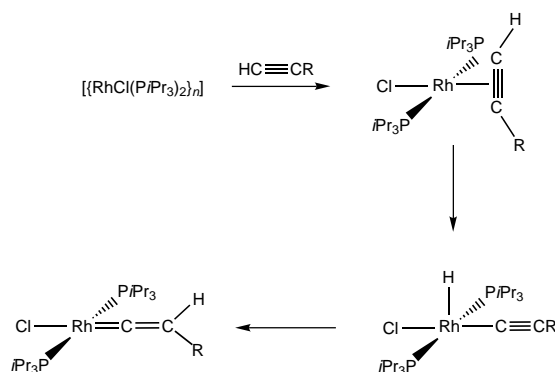


**Schema 24.** Bildung von Rhodiumalkynylen unter  $H_2$ -Eliminierung



**Schema 25.** Einsatz eines stabilisierenden vierzähligen Liganden bei der Herstellung von Rhodiumalkynylen.

liden-Übergangsmetallkomplexen synthetisiert. Der hochreaktive Rhodiumkomplex  $[(RhCl(PiPr_3)_2)_n]$  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-



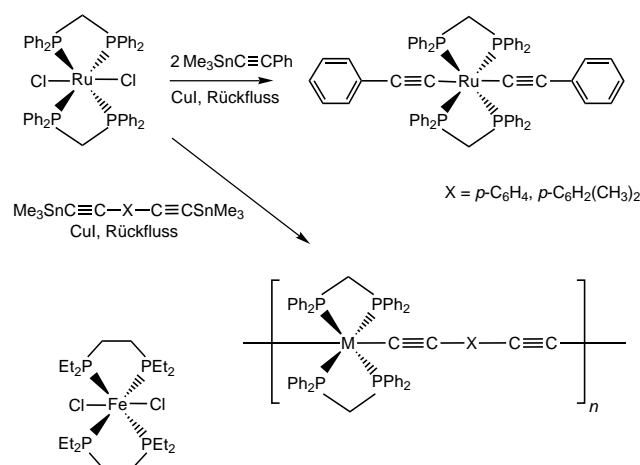
**Schema 26.** Synthese von Rhodiumalkynylen durch intramolekulare oxidative Addition mit anschließender Vinylidenbildung.

tenen Alkynylhydridorhodium(III)-Komplexe lagern unter Wasserstofftransfer vom Metall zum  $\beta$ -C-Atom des Liganden in Vinylidene um. Die kinetische Stabilität des Produkts ist von der R-Gruppe am Alkynylliganden 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.<sup>[111]</sup>

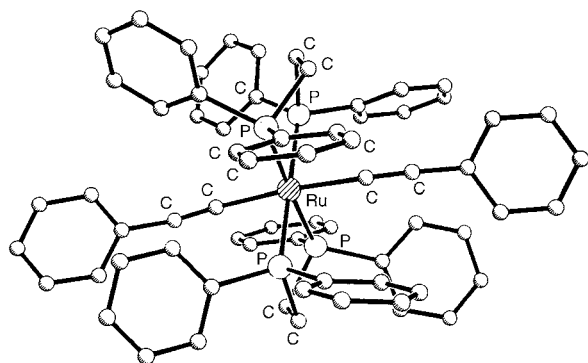
## 6. Metallalkinyle: Fe, Ru, Os

### 6.1. Cu-katalysierte Trimethylstannyl-Methode

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



**Schema 27.** Synthese von Alkynylkomplexen von Übergangsmetallen der 8. Gruppe mit Trimethylstannylreagentien.



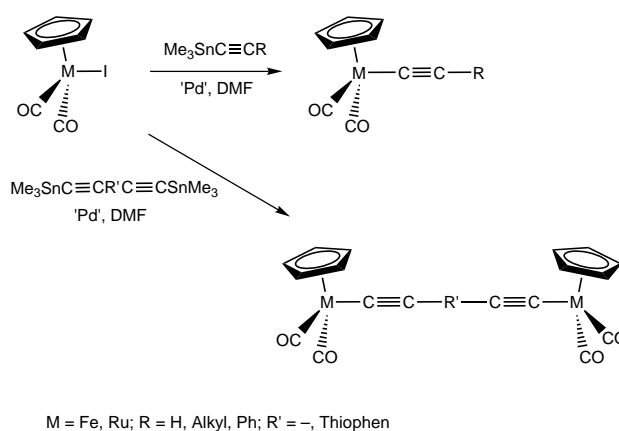
**Abbildung 1.** Molekülstruktur von  $[\text{Ru}(\text{dppe})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2]$ .<sup>[114]</sup>

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 Xylol-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-Polymere, die mit dieser CuI-katalysierten Methode in löslicher Form zugänglich sind, höhere Polymerisationsgrade ( $M_w > 55\,000$ ) auf als die entsprechenden dppe-Polymere. UV/Vis-Spektren der Eisendialkynylspezies 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 Monoalkynylkomplexe erhalten, sondern gewöhnlich mono- und disubstituierte Produkte, die eine aufwändige Aufarbeitung erfordern.

Es soll erwähnt werden, dass ähnliche Mono- und Dialkynylkomplexe von  $\text{Ru}^{\text{II}}$  mit CO und  $\text{PET}_3$  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.<sup>[119]</sup>

### 6.2. Pd-katalysierte Trimethylstannyl-Methode

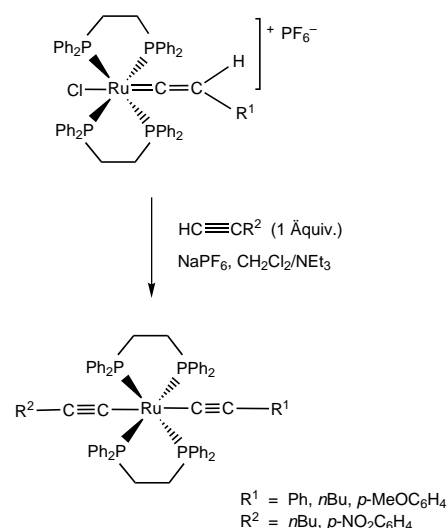
Lo Sterzo et al. setzten die Trimethylstannyl-Methode in der mehrstufigen Synthese von Fe- und Ru-Alkynylkomplexen unter Verwendung von Cyclopentadienyl-Halbsandwichkomplexen ein. Die Metallkomplexe, die anstelle der voluminösen Phosphane Carbonyl- und Iodoliganden enthalten, wurden hierzu mit Trimethylstannylalkynyl gekuppelt (Schema 28).<sup>[120–123]</sup> Besonders zu bemerken ist der Einsatz von katalytischen Menge 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 Kuppelungsreaktion (in der organischen Synthese als Stille-Reaktion bekannt<sup>[124,125]</sup>) in Abwesenheit des Katalysators selbst unter drastischen Bedingungen nicht zur Produktbildung führt, und auch Zugabe von  $\text{PdCl}_2$  zur Reaktionsmischung



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

**Schema 28.** Bildung von Metallalkynyl-Halbsandwichkomplexen durch Palladium-katalysierte Trimethylstannylierung.

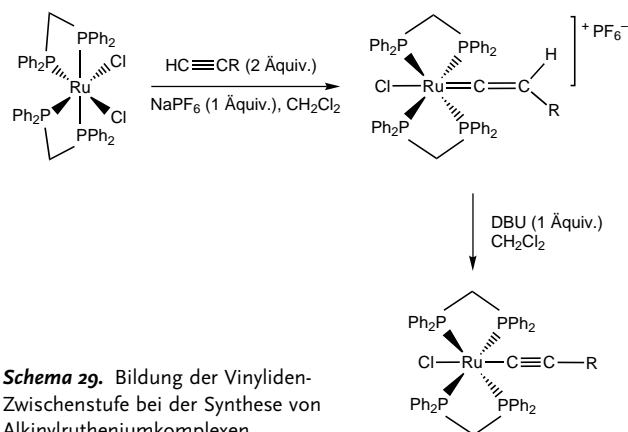
keinen Effekt hat. Daraus wurde geschlossen, dass  $\text{Pd}^0$  als einzige katalysierende Spezies für die M-C-Kupplung infrage kommt. Gestützt wird diese Annahme durch die Beobachtung, dass  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  hinsichtlich Umsatz der Ausgangsverbindung und Reaktionsgeschwindigkeit genauso 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  $\text{Pd}^0$ -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  $\text{PPh}_3$ . Fischer et al.<sup>[126,127]</sup> setzten übrigens ähnliche Stille-Kupplungen zur Bildung von Heterodimetallkomplexen mit Propinyliden- und Pentadienylidenbrücken 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 publizierte Arbeit zusammengefasst.<sup>[128]</sup>



Schema 30. Bildung unsymmetrischer Dialkynylrutheniumkomplexe.

### 6.3. Synthesen über Vinylidenbildung

Ein effizienter mehrstufiger Ansatz nach Dixneuf et al. zur Synthese von Mono- und unsymmetrischen Dialkynylrutheniumkomplexen verläuft über eine Vinyliden-Zwischenstufe.<sup>[129–133]</sup> 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  $\text{NaPF}_6$ . Der Vinylidenkomplex wird anschließend unter Bildung des *trans*-Chloroalkynylmetallkomplexes deprotoniert, entweder säulenchromatographisch an Aluminiumoxid oder besser durch Zugabe von DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) (1 Äquiv.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Beide Schritte, Chloridsubstitution und Deprotonierung, werden unter Rühren bei Raumtemperatur ausgeführt. Überraschenderweise war es unter diesen Bedingungen nicht möglich, zwei Alkynylgruppen 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 Alkynylligand



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

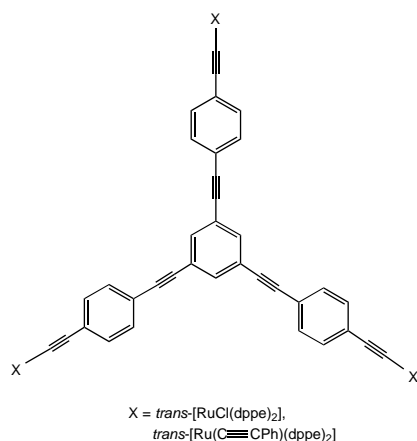
(3 Äquiv.) nötig. Unter den Bedingungen gelang die Herstellung von unsymmetrischen Dialkynyl- $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexen ausgehend von dem Monovinylidenkomplex (Schema 30).

Mit dieser Methode oder durch ihre Kombination mit der Trimethylstannylierung wurde innerhalb von zwei bis drei Jahren eine breite Vielfalt symmetrischer und unsymmetrischer  $\text{Ru}^{\text{II}}$ - und  $\text{Os}^{\text{II}}$ -Dialkynyl-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,<sup>[117]</sup> dass beide, der Alkynylligand und der Hilfsligand, die Oxidierbarkeit des Metallzentrums bestimmen; anhand von Änderungen der UV/Vis-Spektren wurde der Einfluss elektronenziehender und elektronenschiebender Liganden demonstriert.

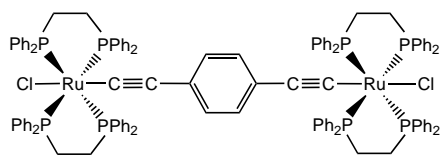
zu 2) Die Studien zu nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung konzentrierten sich auf unsymmetrische Derivate. Grundlegende Voraussetzungen für hohe Hyperpolarisierbarkeiten zweiter Ordnung ( $\beta$ ) sind:<sup>[13]</sup> a) eine asymmetrische Ladungsverteilung durch sehr starke Donor- und Acceptorsubstituenten in *para*-Stellung zueinander, b) die Fähigkeit zur  $\pi$ -Elektronenkonjugation und c) eine optimierte Konjugationslänge der  $\pi$ -Elektronen. Metall-Alkynyl- $\sigma$ -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  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Alkynyl- $\sigma$ -Komplexen mit unterschiedlich substituierten Alkynylliganden und führten damit systematische Studien der nichtlinearen optischen Eigenschaften aus.<sup>[134–138]</sup> Anhand von Messungen, z.B. mit der Pulvertechnik nach Kurtz, EFISH

(„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  $\beta$ -Wert nimmt durch Einführung eines starken Acceptorsubstituenten beträchtlich zu; c) mit zunehmender Kettenlänge steigt  $\beta$  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<sup>[139,140]</sup> zu den NLO-Eigenschaften dritter Ordnung eines Ru<sup>II</sup>-Alkynyl-Dendrimeren (Schema 31), das mit der gleichen Synthesemethode hergestellt wurde, ergaben, dass a) die optische Transparenz erhalten bleibt, b) die Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung ( $\gamma$ ) nichtlinear zunimmt und c) ein drastischer Anstieg der Zweiphotonenabsorption auftritt.



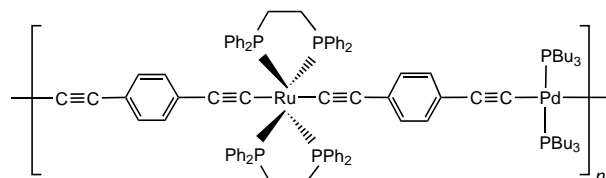
**Schema 31.** Octopolare Alkynylrutheniumkomplexe.

zu 3) M<sup>II</sup>-Alkynyl-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<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup>) und dikationischen Systems (Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>III</sup>). Der Abstand von 360 mV deutet auf eine Kommunikation zwischen den Rutheniumzentren über die 1,4-Diethynylbenzolbrücke hin.<sup>[131]</sup> In umfangreichen Studien<sup>[118]</sup> zweikerniger Metall-Alkynyl- $\sigma$ -Komplexe mit Fe-, Ru- und Os-Zentren wurde der Einfluss unterschiedlicher



**Schema 32.** Dimetallalkyne als Modellverbindungen zur Untersuchung von Elektronentransfereigenschaften.

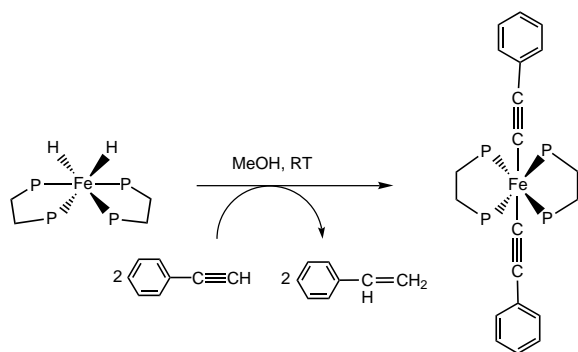
Diethynylspacer (1,4-Benzol, 1,3-Benzol, 2,5-Xylol, 2,5-Pyridin und 2,5-Thiophen) untersucht. Elektrochemische, coulometrische und optische Absorptionsmessungen zeigen, dass die Kommunikation zwischen den Metallzentren vom Brückentyp (die stärkste Kommunikation tritt mit dem Thiophenspacer auf) oder 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.<sup>[141]</sup> Für ähnliche Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen den Metalleinheiten und dem organischen Fragment synthetisierten Wolf et al.<sup>[142]</sup> Ru<sup>II</sup>-Mono- und Ru-Bis(oligothienylalkynyl)-Komplexe mithilfe eines zweistufigen Ansatzes (Kombination aus Vinyliden-Methode und CuI-katalysierter Bu<sub>3</sub>SnC $\equiv$ CR-Methode). Elektronenspektren und Cyclovoltammogramme deuten darauf hin, dass das  $\pi$ -System des konjugierten Oligothienylliganden eine starke Wechselwirkung mit dem Metallzentrum eingeht. Durch die Rückbindung der Ru<sup>II</sup>-Gruppe wird die Energie des  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs im Oligothienylliganden abgesenkt, wobei die Oxidation von Ru<sup>II</sup> zu Ru<sup>III</sup> eine weitere Absenkung bewirkt. Die Reversibilität der Ru<sup>II/III</sup>-Oxidationswelle erhöht sich mit zunehmender Länge des Liganden, was darauf hindeutet, dass die Stabilisierung der Ru<sup>II</sup>-Spezies auf einer Delokalisierung positiver Ladung vom Metall auf den Oligothienylligand beruht. Dixneuf et al. kombinierten ihren ursprünglichen Ansatz zur Synthese von Ru-Alkynyl-Komplexen mit dem für die Übergangsmetalle der 10. Gruppe relevanten Cu-katalysierten Dehydrohalogenierungsprozess für die Herstellung einer Heterodimetallpolyinverbindung mit alternierenden Ru(dppe)<sub>2</sub>- und Pd(PnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Einheiten im Polymergerüst (Schema 33).<sup>[131]</sup> Es ist das erste Beispiel eines Polymers (*M<sub>w</sub>* ca. 15000) mit einer gemischten Koordinationsumgebung (d<sup>6</sup>/d<sup>8</sup>). Elektrochemische Messungen zeigen nur eine einzige Redoxwelle für das Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup>-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

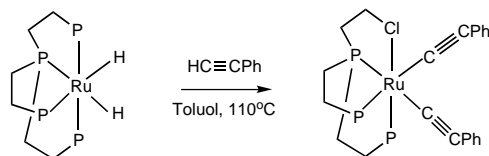
Dihydridokomplexe von Fe<sup>II</sup> wie *cis*-[FeH<sub>2</sub>(P-P)<sub>2</sub>] (P-P = R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>; R = Me, Et, *n*Pr)<sup>[143,144]</sup> sind basisch und können durch Alkohole unter Bildung von Komplexen mit



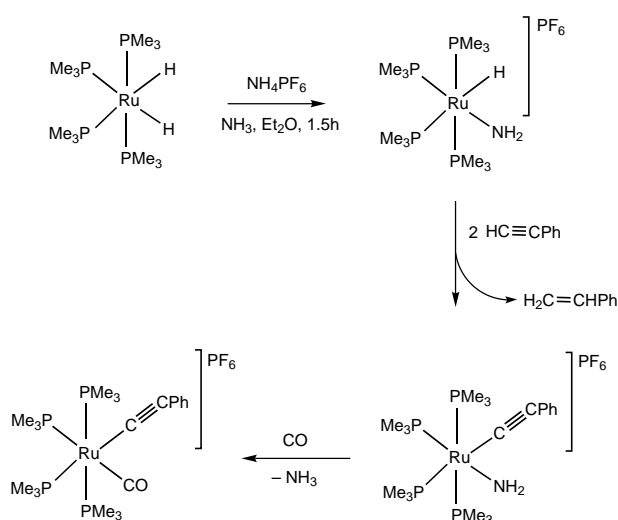
**Schema 34.** Bildung eines Dialkynyleisenkomplexes durch  $H_2$ -Eliminierung.

molekularem Wasserstoff reversibel protoniert werden. Solche Komplexen lassen sich durch eine Vielzahl von Nucleophilen (z.B.  $Cl^-$ ,  $PR_3$ ) unter Abgabe von  $H_2$  glatt substituieren.<sup>[145,146]</sup> Terminale Alkine sind hinreichend acidisch, um die Protonierung des Dihydridokomplexes zu ermöglichen; im ersten Reaktionsschritt entsteht dabei zunächst das Alkynylhydridometall und im zweiten das Dialkynylmetall (Schema 34).<sup>[147]</sup> 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  $[(PP_3)RuH_2]$  ( $PP_3 = P(CH_2CH_2PPh_2)_3$ ) als Katalysator-Vorstufe für die regio- und stereoselektive Dimerisierung von  $HC\equiv CPh$ <sup>[148]</sup> (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  $\sigma$ -Vinylgruppen; 3) Substitution des entstehenden Alkens durch 1-Alkin; 4) Hydorruthenierung von 1-Alkin; 5)  $\sigma$ -Metathese zwischen einer  $C_{sp}$ -H- und einer  $Ru-C_{sp^2}$ -Einheit.



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



**Schema 36.** Bildung von Rutheniumalkynylen aus Dihydridokomplexen.

Der allgemeine Syntheseweg bei der Umsetzung von Dihydridorutheniumkomplexen mit Alkinen über kationische Zwischenstufen ist in Schema 36 dargestellt.<sup>[149]</sup> Die Ausbeuten der moderat luftstabilen Komplexe sind praktisch quantitativ, und die *cis*-Dialkynyle lassen sich auf gleiche Weise herstellen. Bemerkenswert ist, dass die Substitution des kationischen Komplexes bei Raumtemperatur abläuft, während zur Substitution des neutralen Komplexes  $[Ru(PMe_3)_4(H)(H)]$  erhitzt werden muss. Die kationische Zwischenstufe katalysiert die Alkynyldimerisierung unter ausschließlicher Bildung des *Z*-Isomers. Den gleichen Reaktionsweg, d.h. die Bildung von Mono- und Dialkynylen über Metallhydrid-Zwischenstufen, beobachteten Oro et al. in analogen Synthesen mit Osmium.<sup>[150]</sup>

### 6.5. Natriummethoxid-Methode

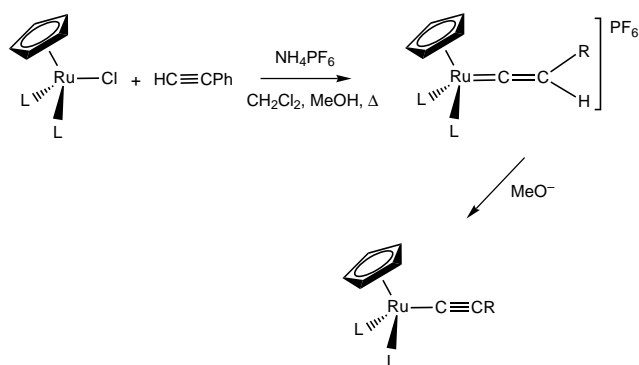
Ein effizienter Syntheseweg zu Eisenalkynylen unter Anwendung von Methoxid wurde von Field et al. entwickelt.<sup>[151]</sup> Das Metallalkynyl wird durch Zugabe des terminalen Mono- oder Dialkynylliganden zu einer Lösung von frisch geschnittenem Natrium in Methanol und anschließende tropfenweise Zugabe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

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  $Ru^{III}$ -Dialkynyl- $\sigma$ -Komplexen hergestellt werden.<sup>[152]</sup> 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 tief liegende  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Stretschwingungen beobachtet, und wegen der starken  $\sigma$ -Donoreigenschaften des tertiären Aminliganden, die eine beträchtliche  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Alkynyl zur Folge haben, werden hochoxidierte Spezies wie  $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{C}\equiv\text{CAr})_2]^{2+}$  kinetisch stabilisiert. Die Oxidation der  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Alkynylkomplexe führt zu niederenergetischen UV/Vis-Absorptionsbanden mit Schwingungsstruktur, die vorläufig  $p_\pi(\text{ArC}\equiv\text{C}) \rightarrow d_{\pi^*}(\text{Ru}^{\text{III}})$ -LMCT-Übergängen zugeordnet wurden.

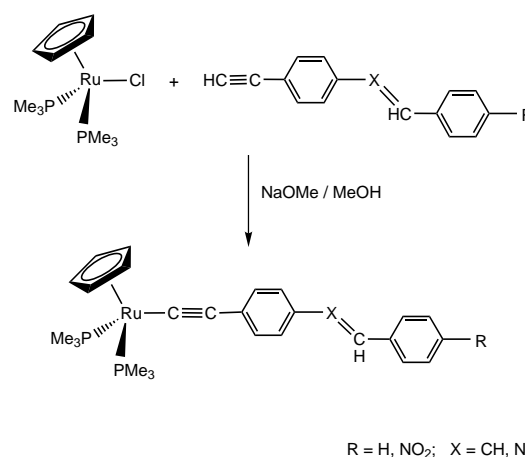
## 6.6. Cyclopentadienyl- und Arenruthenium(II)-alkynyle

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



**Schema 37.** Synthese von Alkynylcyclopentadienylruthenium- $\sigma$ -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.<sup>[157]</sup> Lin et al. verknüpften unterschiedlich lange Ketten und eine Reihe von Konjugationsbrücken, z.B. konjugierten Pyridin-,<sup>[158,159]</sup> Thienyl- oder Pyridylmetalleinheiten,<sup>[160]</sup> 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.<sup>[161]</sup> eine Reihe von Ru-Dimetallkomplexen ( $\text{Cp}^*\text{Ru}$ ), die mit  $\text{C}_5\text{H}_5$  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  $\text{C}_4$ -Ketten mit fünf Oxidationszuständen beschrieben.<sup>[162]</sup>

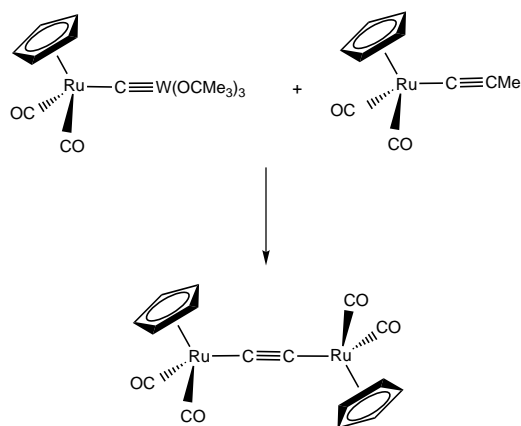


**Schema 38.** Alkynylruthenium-Halbsandwichkomplexe für Messungen nichtlinearer optischer Signale.

Humphrey et al. beschrieben systematische NLO-Studien an  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}$ -Komplexen mit variablen Phosphan- und  $\sigma$ -Alkynylliganden (Schema 38).<sup>[163–165]</sup> 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  $\text{PPh}_3$  durch  $\text{PMe}_3$ ); 2) Zunahme der Acceptorstärke des Alkynylarens (Ersatz von H durch  $\text{NO}_2$ ); 3) Verkürzung der Bindungslänge zwischen dem Metall und dem C-Atom des Alkynylliganden; 4) optimale Orientierung der Alkynylarengruppe.

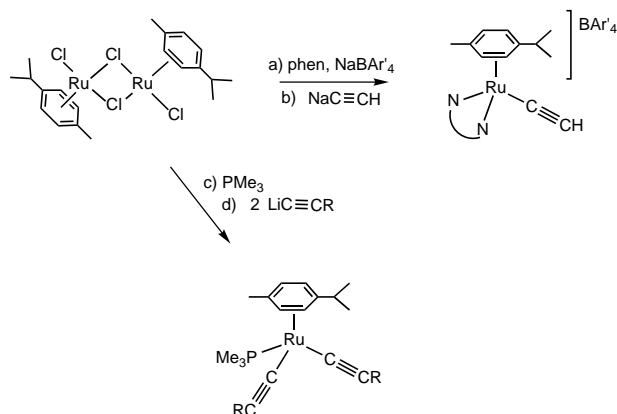
Ethindylverbrückte Dimetallkomplexe wurden mithilfe einer neuartigen Alkinmetathese zwischen  $-\text{W}\equiv\text{C}-$  und  $-\text{C}\equiv\text{CMe}$ -Einheiten hergestellt (Schema 39), mit der die Einführung einer Reihe von Metallen gelang (Weiteres zur Alkinmetathese in Abschnitt 10.6).<sup>[166]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

Verhältnismäßig wenig ist über die weitgehend instabilen (Aren) $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Alkynyle bekannt.<sup>[167]</sup> Neuere Veröffentlichungen<sup>[168,169]</sup> beschreiben die Synthese kationischer Monoalkynylkomplexe und eines neutralen Dialkynylkomplexes



**Schema 39.** Bildung von Ethindyl-Dimetallkomplexen durch Alkinmetathese.





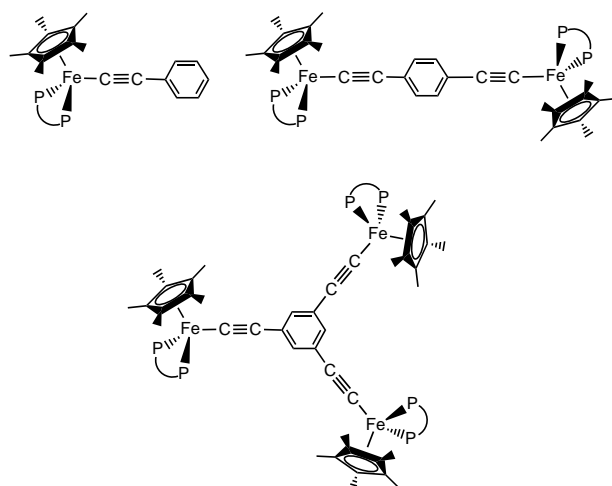
Schema 40. Synthese von Arenrutheniumalkynylen.

(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 Rühren der Alkynylkomplex erhalten wird. Zur Umsetzung substituierter Alkine wurden die entsprechenden Lithiumacetylide verwendet, und die Reaktivität konnte durch Substitution des Chloridliganden 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 Pinzettenkomplexen mit Metallocenfragmenten von Übergangsmetallen der 4. Gruppe ähnelt (siehe unten), und möglicherweise als Metalloligand infrage kommt.

### 6.7. Cyclopentadienyleisen(II)-alkynyle

Ein großes Interesse gilt gegenwärtig der Entwicklung einer molekularen Elektronik und insbesondere „molekularer Drähte“. Der intramolekulare Elektronentransfer über längere Entfernungen 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.<sup>[23,170–175]</sup> 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-%),  $\text{HNiPr}_2$ , 50–85 °C) wurde ebenfalls zur Synthese solcher Halbsandwichkomplexe angewendet.<sup>[175–177]</sup> Die Komplexe können durch Oxidation stabili-



Schema 41. Cyclopentadienyleisen(II)-alkynyle.

siert werden, sodass eine breite Palette an gemischtvalenten 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- $\sigma$ -Bindung zwischen Spacer und Metall unterstützt die elektronische Kopplung, 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.<sup>[178]</sup>

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

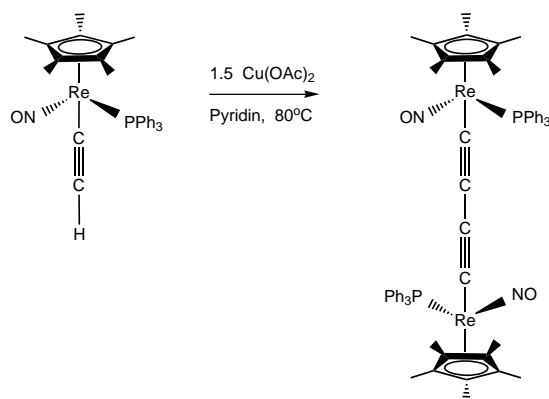
### 7. Metallalkynyle: Mn, Re

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 Alkynyl-σ-Komplexe von Re<sup>I</sup> durch Behandlung von Bromocarboxylrheniumkomplexen mit lithiumorganischen Reagentien erhalten, wenn auch in sehr geringer Ausbeute.<sup>[181]</sup> Versuche zur Übertragung der Methode auf die Synthese analoger Mn-Komplexe blieben allerdings erfolglos. Die erste Alkynylcarbonyl-σ-Komplex von Mn<sup>I</sup> wurde 1982 durch Reaktion des Pentacarbonylmanganat-Anions mit einem Salz des Triphenyl(phenylethynyl)phosphonium-Ions synthetisiert.<sup>[182]</sup> Darauf aufbauend wurden mehrere Methoden zur Synthese neuer Mn<sup>I</sup>-Alkynyl-σ-Komplexe entwickelt<sup>[183]</sup>:

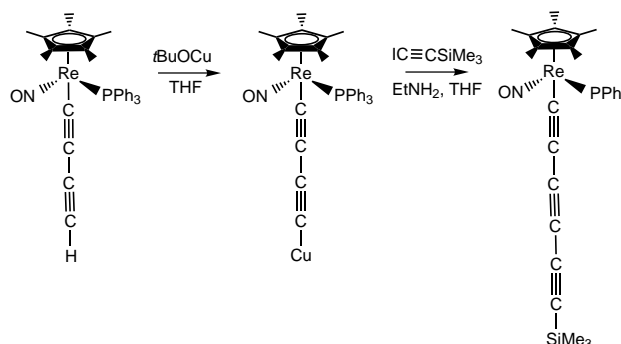
- 1) Reaktion von Bromomangancarbonylen mit Ag<sup>I</sup>- und Cu<sup>I</sup>-Alkynilen: eine brauchbare Methode, allerdings mit dem Nachteil, dass mit abnehmender Zahl der CO-Liganden in den Komplexen auch die Labilität der Mn-Br-Bindungen abnimmt und folglich die Reaktionszeiten länger werden.
- 2)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

Verbindungen, in denen „drahtförmige“ ungesättigte Ketten aus Kohlenstoffatomen zwei Metallzentren überbrücken, sind sowohl aus anwendungstechnischer Sicht wie auch für die Grundlagenforschung interessant.<sup>[9,184–186]</sup> Gladysz et al.<sup>[187–190]</sup> 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 [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Re(NO)(PPh<sub>3</sub>)], einem starken π-Donor, werden chirale Alkine durch konventionelle Reaktionen organischer terminaler Alkine koordiniert und durch Homokupplung verknüpft (Eglinton-Kupplung, Cu(OAc)<sub>2</sub> in Pyridin) (Schema 42).<sup>[191]</sup> Auf diese Weise sind homologe C<sub>8</sub>-,



**Schema 42.** Bildung von Dirheniumalkynilen durch Eglinton-Kupplung.

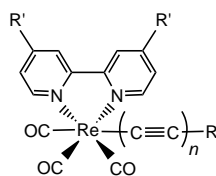
C<sub>12</sub>-, C<sub>16</sub>- und C<sub>20</sub>-Spezies neben Produkten der Kreuzkuppelung von Ethynyl- und Butadiinylkomplexen mit C<sub>6</sub>-Spezies zugänglich. Die Glaser-Kupplung mit O<sub>2</sub>/CuCl als Katalysatorsystem erwies sich als weniger effektiv. Bei der Synthese von 1,3,5-Hexatriinyl- und 1,3,5,7-Octatetraenylkomplexen spielte die Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion eine Rolle,<sup>[192,193]</sup> bei deren Anwendung auf einer vorgelagerten Stufe ein Cu-Alkynylkomplex 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.<sup>[194]</sup> Gemäß der Struktur im Festkörper weisen die Hexatriene und Octatetraene charakteristisch gebogene Ketten aus sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen auf,<sup>[194]</sup> wobei die Biegung weit stärker ausgeprägt ist als in zuvor beschriebenen Analoga.



**Schema 43.** Synthese von Rheniumoligoenen.

Ketten mit einer ungeraden Zahl von Kohlenstoffatomen, die einzigartige elektronische Charakteristika aufweisen, erfordern ausgefeiltere Synthesestrategien und sind deshalb wesentlich seltener.<sup>[195]</sup> Zum besseren Verständnis der elektronischen Kommunikationsprozesse wurden Heterodimetallsysteme unter anderem mit Cyclovoltammetrie sowie magnetischen und optischen Messungen detailliert untersucht.<sup>[195–198]</sup> Rechnungen und physikalische Eigenschaften der Dirheniumverbindungen lassen darauf schließen, dass die HOMOs der längerkettigen Polymere merklichen Metall-d-Charakter und Alkynyl-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 C<sub>20</sub> zu einem einzigen Signal zusammen (Zweielektronenoxidation). Ab dieser Kettenlänge sind die beiden Metallzentren offenbar unabhängig voneinander.

Eine Serie einfacher ein- und zweikerniger Pentacarbonylrhenium(II)-alkynyle vom Typ [Re(CO)<sub>5</sub>(C≡CR)] und [(OC)<sub>5</sub>Re-C≡C-Re(CO)<sub>5</sub>] wurde hergestellt,<sup>[199]</sup> und 1995 erhielten Yam et al. den ersten lumineszierenden Re<sup>I</sup>-Alkynylkomplex durch Reaktion des Metallhalogenids mit einem Lithiumalkynyl.<sup>[200]</sup> Bei Anregung mit λ > 350 nm zeigen die Komplexe bei Raumtemperatur im Festzustand und in Lösung eine intensive und langlebige orangefarbene Lumineszenz. Mit steigender Elektronendonorstärke des Alkynylliganden nimmt die Elektronendichte des Re-Zentrums zu,

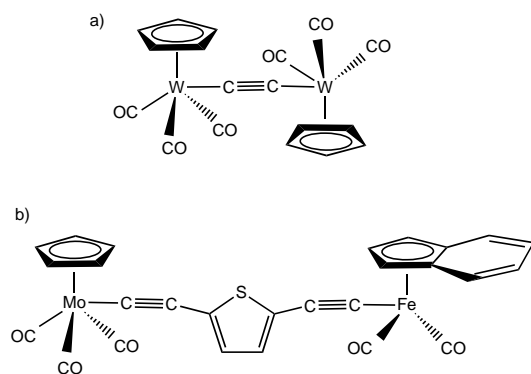


**Schema 44.** Einkernige Tricarbonylrhenium(I)-alkynyle.

und folglich sinkt die Energie des MLCT-Übergangs. Die Lumineszenzeigenschaften von  $\text{Re}^{\text{I}}$ -Alkynylkomplexen wurden in einer Übersicht ausführlich behandelt;<sup>[201]</sup> die wichtigsten Punkte sind: 1) Die Bildung von Diinyl- und Triinylverbindungen (Schema 44),<sup>[202,203]</sup> 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 Alkynyleinheiten in organischen Polyinen zu einer Rotverschiebung führt. 2) Die Bildung von metallgemischten Alkynylkomplexen durch Einsatz von  $\text{Re}^{\text{I}}$ -Alkynylen mit terminalen  $\text{C}\equiv\text{CH}$ -Gruppen als Metalloliganden. Eine interessante Reihe von  $\text{Cu}^{\text{I}}$ - $\text{Re}^{\text{I}}$ -Alkynylkomplexen<sup>[204]</sup> wurde durch  $\sigma$ -Koordination des Metallalkynyls an eine dreikernige  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Diphosphaneinheit hergestellt und so die mögliche Feinabstimmung der Emissionsenergie unterstützt.

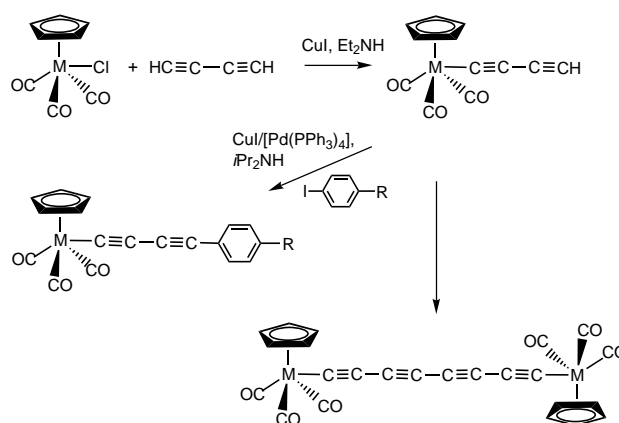
## 8. Metallalkynyle: Cr, Mo, W

Erste Synthesen von Alkynyl- $\sigma$ -Komplexen von Übergangsmetallen der 6. Gruppe unter Einsatz von Alkynylanionen und/oder mithilfe thermischer Aktivierung gehen auf Ruff zurück.<sup>[205–207]</sup> Eine zuverlässigere Methode, die auf Distickstofffixierung und Freisetzung von *trans*- $[\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{dppe})_2]$  aus *trans*- $[\text{M}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]$  beruht, wurde 1992 beschrieben.<sup>[208]</sup> Die Stabilität von Metallalkynylen mit Übergangsmetallen der 6. Gruppe ist relativ niedrig, kann aber durch Einführung eines Cyclopentadienylliganden verbessert werden. Lin et al.<sup>[209]</sup> erhielten so durch Umformung einer Ketenbrücke einen zweikernigen Alkynyl- $\sigma$ -Komplex (Sche-



**Schema 45.** Homo- und Heterodimetallalkynyle mit Übergangsmetallen der 6. Gruppe.

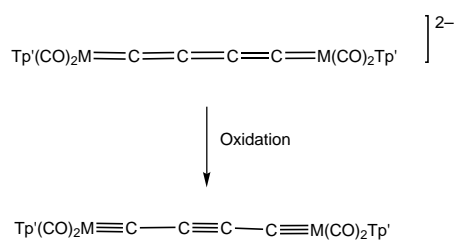
ma 45 a). Die Pd-katalysierte Trimethylstannyl-Methode, die Lo Sterzo et al. zur Synthese von Ru-Alkynylen eingesetzt hatten, kann hier ebenfalls angewendet werden.<sup>[122]</sup> Mit einer katalytischen Menge an  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  in DMF (5 Mol-%) war auf diese Weise eine Reihe von Alkynylkomplexen zugänglich, darunter auch einige Heterodimetallkomplexe (Schema 45 b). In einer zur Synthese von Re-Polyindiylen analogen Synthese erhielten Bruce et al.<sup>[210]</sup> eine Serie ungesättigter  $\text{C}_n$ -Ketten, die an beiden Enden mit gleichen oder unterschiedlichen  $\text{ML}_n$ -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  $[\text{M}(\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{CH})(\text{CO})_3\text{Cp}]$  (Schema 46). Die Komplexe



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

mit terminalen Alkynylen werden in Gegenwart basischer Amine und eines  $\text{Cu}^{\text{I}}$ - $\text{Pd}^0$ -Katalysators leicht durch Kreuzkupplung mit Aryl- und Vinylhalogeniden umgesetzt. Weiterhin wurde die oxidative Homokupplung unter Hay-Bedingungen ( $\text{CuCl}$ , TMED,  $\text{O}_2$ ) zur Synthese von Tetraindiylenkomplexen mit passabler Lichtempfindlichkeit angewendet. Hinsichtlich der Reaktivität der Diene mit  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  zeigt sich, dass eine der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen dann leicht koordiniert, wenn die R-Gruppe am Alkynyl hinreichend klein ist, und dass weitere Wechselwirkung zwischen den Carbonylgruppen am Metallzentrum zur Abspaltung von CO und Clusterbildung führt.<sup>[211]</sup> Durch ähnliche Kupfer(I)-katalysierte Kupplungen wurde eine Serie von Heterodimetallsystemen, hauptsächlich mit  $\text{C}_4$ -Ketten, erhalten.<sup>[212]</sup> Eine Reihe von Endgruppen wie  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)$ ,<sup>[213]</sup>  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ ,  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{Au}(\text{PPh}_3)$  konnte eingeführt und die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren untersucht werden.

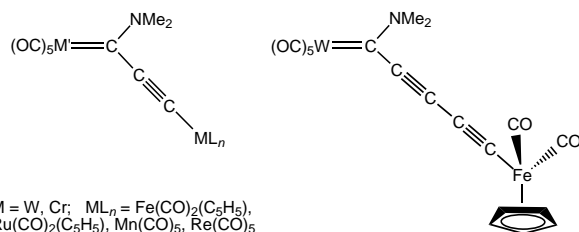
Templeton et al. beschrieben die Synthese einer ungewöhnlichen Struktur vom Typ  $\text{M}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{M}$ , in der zwei robuste Carbeneinheiten über eine Alkynyleinheit verbrückt sind,<sup>[214]</sup> durch Oxidation eines dianionischen  $\text{C}_4$ -Cumulens (Schema 47). Die  $(\text{OC})_5\text{W}=\text{C}$ -Einheit nutzten Fischer et al.<sup>[126,127]</sup> 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. C<sub>3</sub>R- und C<sub>5</sub>R-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.



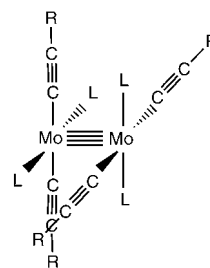
**Schema 48.** Heterodimetallkomplexe mit unterschiedlich langen π-Konjugationsbrücken.

Die Verwendung von Molybdänalkynylen als Alkynyl-übertragungsreagentien wurde erst kürzlich beschrieben.<sup>[215]</sup> Charakteristisch für diese Komplexe vom Typ [Mo(C≡CR)(η<sup>3</sup>-Allyl)(CO)<sub>2</sub>(phen)] sind die langen, spaltbaren Mo-C<sub>Alkynyl</sub>-Bindungen. Entsprechend verläuft die Reaktion des Mo-Alkynyls (mit R = Ph ein kristalliner nichthygroscopischer Feststoff) mit Trimethylzinnchlorid effizient unter Bildung von Me<sub>3</sub>SnC≡CPh in reiner Form. Auch Arenrutheniumalkynyle sind durch diese Synthese zugänglich.

Abschließend sei eine Serie von Alkynyl-substituierten Komplexen vom Typ [M<sub>2</sub>(C≡CR)<sub>4</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (M = Mo, W; R = Alkyl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, SiMe<sub>3</sub>) erwähnt, in denen Mo-Mo-Vierfachbindungen vorliegen (Schema 49); die C≡CH-Stammverbindung wurde strukturell charakterisiert.<sup>[216,217]</sup>

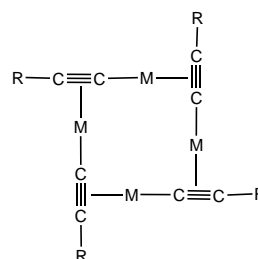
## 9. Metallalkynyle: Cu, Ag, Au

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



**Schema 49.** Alkynyl-substituierte Molybdänkomplexe mit Mo-Mo-Vierfachbindungen.

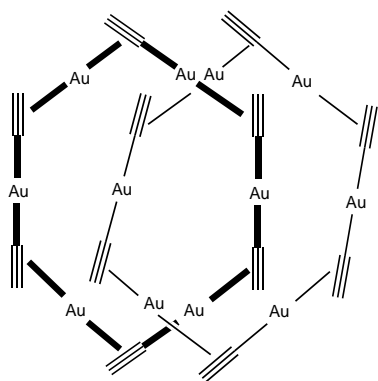
meist durch Umsetzung der Metallsalze mit terminalen Alkinen oder Alkalimetallsalzen synthetisiert.<sup>[44,218,219]</sup> Oft handelt es sich um kompliziert aufgebaute Cluster, bei denen die Alkineinheiten durch σ- und/oder π-Bindungen mit den Metallzentren verknüpft sind (Schema 50). Insbesondere die Cu<sup>I</sup>-Alkynyle wurden wegen ihrer variablen Alkynyl-Metall-Bindungsmotive eingehend untersucht;<sup>[220,221]</sup> häufig ist zum einen der μ<sub>3</sub>-η<sup>1</sup>-Typ (z.B. bei den dreieckigen Cu<sup>I</sup>-Alkynylen [Cu<sub>3</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>1</sup>-C≡CPh)]<sup>2+</sup><sup>[222]</sup> und [Cu<sub>3</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>1</sup>-C≡CPh)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>),<sup>[223]</sup> und zum anderen der Cu<sub>2</sub>(μ-Alkin)-Typ mit einer Alkinbrücke zwischen zwei Kupferzentren.<sup>[224,225]</sup>



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

Silberalkynyle sind ebenfalls umfassend beschrieben,<sup>[44,226]</sup> und wie beim Kupfer existiert eine Serie von dreikernigen Ag<sup>I</sup>-Alkynylen vom Typ [Ag<sub>3</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>1</sup>-C≡CR)]<sup>2+</sup>.<sup>[227,228]</sup> Hinsichtlich der Molekülstrukturen unterscheiden sich die Au<sup>I</sup>-Alkynyle meist gravierend von den analogen Cu<sup>I</sup>- und Ag<sup>I</sup>-Komplexen, da Au<sup>I</sup> gewöhnlich zweifach (linear) oder dreifach (trigonal-planar) koordiniert ist. Ein Charakteristikum von Au<sup>I</sup>-Alkynylen sind die kleinen Au...Au-Abstände aufgrund relativistischer Effekte.<sup>[229,230]</sup> Aktuelle Arbeiten befassen sich in erster Linie mit oligomeren und polymeren konjugierten stabförmigen Verbindungen mit linearen Au<sup>I</sup>-Zentren.<sup>[231]</sup> 1995 charakterisierten Mingos et al. eine neuartige Catenanstruktur, [[Au(C≡CtBu)]<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, bei der die Ethinyliliganden η<sup>1</sup>- und η<sup>2</sup>-Koordinat ionen eingehen (Schema 51).<sup>[232]</sup>

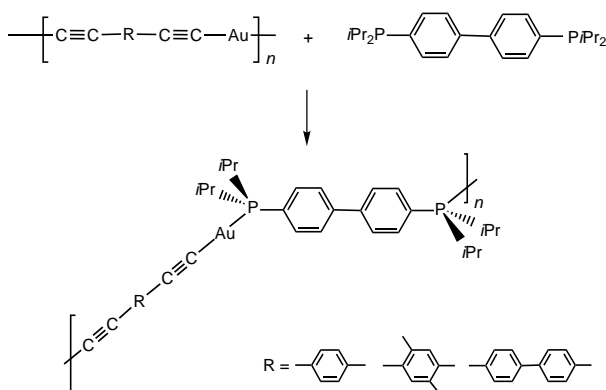
Zweikernige Au<sup>I</sup>-Diarylalkynylkomplexe [Au-C≡C-Ar-C≡C-Au]<sub>n</sub> (Ar = Arenspacer) sind aus [AuCl(SMe<sub>2</sub>)] und dem entsprechenden Aryldialkin zugänglich.<sup>[233,234]</sup> Die Komplexe können mit Aryldiisocyaniden in Polymere vom Typ [Ar-C≡C-Ar-C≡C-Au-C≡N-R-N≡C]<sub>n</sub> überführt werden,<sup>[233–235]</sup> allerdings verhindern Löslichkeitsprobleme



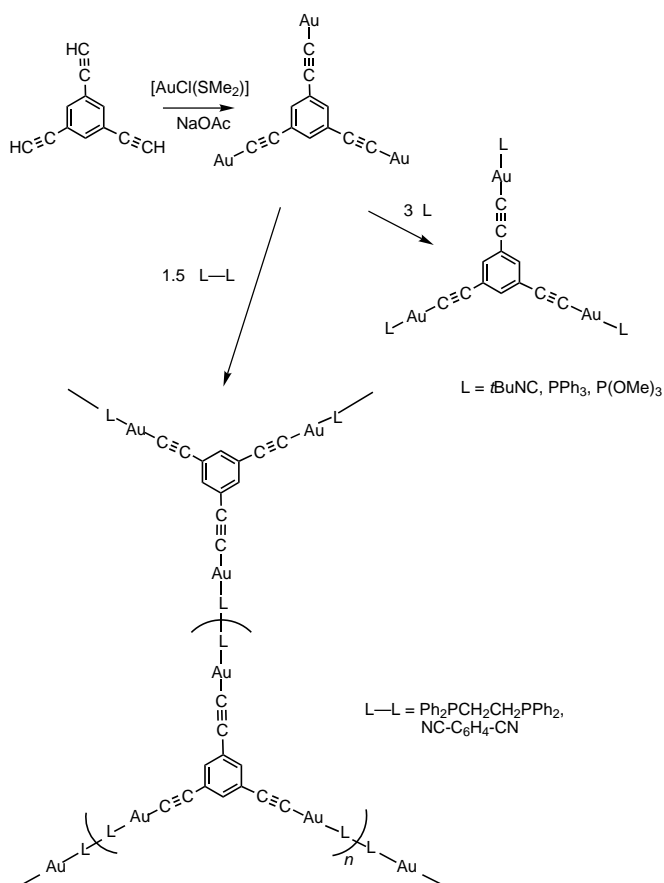
Schema 51. Schematische Struktur des [2]Catenans  $\{[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{tBu})_6]_2\}$ .

oft die Charakterisierung und führen in vielen Fällen zur Bildung von oligomeren Materialien. Zumindest die zweikernigen Verbindungen  $[\text{RN}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{NR}]$  und  $[\text{RC}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{CR}]$  wurden charakterisiert: In Lösung liegen die Komplexe molekular vor, assoziieren aber im Festkörper durch  $\pi$ -Stapelung<sup>[235]</sup> oder intermolekulare  $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Wechselwirkungen.<sup>[233]</sup> Die  $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Wechselwirkungen, die von relativistischen London-Kräften herrühren, haben vermutlich die Stärke von Wasserstoffbrücken (ca. 5–10 kcal mol<sup>-1</sup>).<sup>[236]</sup> 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  $[\text{AuC}\equiv\text{CArC}\equiv\text{CAu}]_x$  mit den entsprechenden Diphosphanen oder durch Umsetzung von Goldphosphanhalogenid-Dimeren mit Diethinylaren in Gegenwart von Base erhalten (Schema 52).<sup>[237]</sup> 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 15000–18000. Durch Feinabstimmung der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Alkynylkomponente und der übrigen Liganden konnten



Schema 52. Synthese von Diphosphan-verbrückten Goldalkynilen.

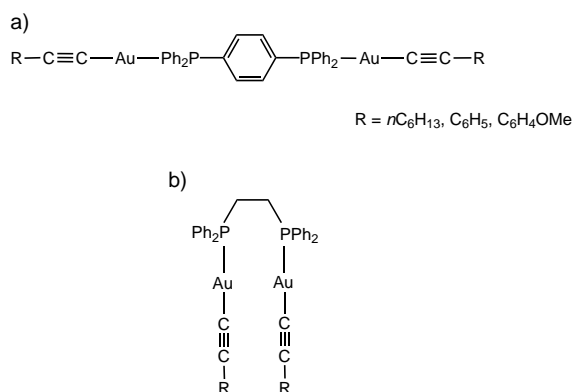


Schema 53. Bildung von Goldalkynylendrimern.

Gold-haltige Ringe und Catenane hergestellt werden, deren Selbstorganisation beschrieben ist.<sup>[238]</sup>

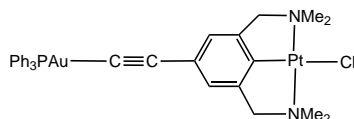
Einen interessanten Beitrag zur Dendrimerchemie lieferten Puddephatt et al., die trifunktionelle Kern-Moleküle wie 1,3,5-Triethinylaurylbenzol zu polymeren Verbindungen verknüpften (Schema 53).<sup>[239]</sup> Intramolekulare  $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Wechselwirkungen (3.15 Å) sowie starke Lumineszenz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

Kupfer(I)-alkynyle erwiesen sich als geeignete Materialien für die chemische Dampfphasenabscheidung (CVD) reiner Kupferfilme.<sup>[241–243]</sup> Bei der Suche nach neuen Materialien wurde eine Serie von Au-Cu-Alkynylkomplexen ausgehend von  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuC}\equiv\text{CR}]$  (R = organische oder metallorganische Gruppe) synthetisiert. Die strukturelle Charakterisierung ergab, dass die Alkynylliganden durch  $\sigma$ -Bindungen an das  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Zentrum und durch  $\pi$ -Bindungen an das  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentrum gebunden sind.<sup>[244]</sup> Ebenfalls van Koten et al. beschrieben die Synthese einer Serie von Heterometallalkynilen unter Verwendung eines anionischen dreizähligen NCN-Pinzettenliganden ( $\text{NCN} = 2,6\text{-(NMe}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{CH}_2^-$ ).<sup>[245]</sup> Durch Koordination eines Platinzentrums durch das  $\pi$ -System und zusätzliche Stabilisierung durch die beiden N-Donorzentren ent-



**Schema 54.** Gold(I)-alkynyle 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 Metallalkynyleinheiten scheint möglich.



**Schema 55.** Heterodimetallkomplex mit NCN-Pinzettenliganden.

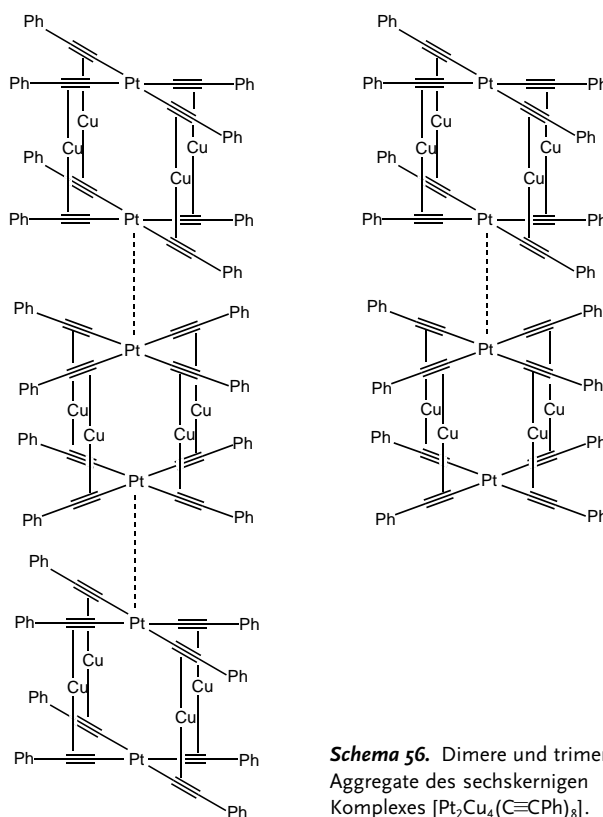
### 9.1. Lumineszenz

Metallalkynyle 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.<sup>[21]</sup> Die dreikernigen  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Alkynylkomplexe  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-dppm})_3(\mu_3\text{-}\eta^1\text{-C}\equiv\text{CR})_2]$  zeigen im festen Zustand und in Lösung eine langlebige intensive Lumineszenz, wobei vermutlich die Alkynylliganden an den angeregten Zuständen der Komplexe beteiligt sind.<sup>[246]</sup> Einem Vorschlag zufolge beruht die Emission auf einem ausgeprägten Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer (LMCT: Alkynyl $\rightarrow\text{Cu}_3$ ), einem im Vergleich zu MLCT-Übergängen im Allgemeinen selten auftretenden Phänomen. Die Studien wurden auf lumineszierende starre Stabligomere mit dem dreikernigen  $\text{M}_3$ -Baustein ausgeweitet, wobei ein sechskerniger Komplex,  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-dppm})_3(\mu_3\text{-}\eta^1\text{-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-p-C}\equiv\text{C})\text{Cu}_3(\mu\text{-dppm})_3]^{4+}$ , mit einer langlebigen, intensiv orangegelben Emission isoliert wurde.<sup>[247]</sup> Es wird vermutet, dass der angeregte Zustand einen ausgeprägten  $^3\text{LMCT}$ -Charakter (Alkynyl $\rightarrow\text{Cu}$ ) aufweist, der mit einem d-s-Triplettzustand des Metallzentrums mischt.

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

langlebige grüne Lumineszenz, die ebenfalls auf einen ausgeprägten  $^3\text{LMCT}$ -Charakter (Alkynyl $\rightarrow\text{Cu/Ag}$ ) der angeregten Zustände zurückgeführt wird.

Fornies et al. untersuchten eine Serie von zwei- und mehrkernigen Alkynylplatinkomplexen, in denen eine  $\pi$ -Koordination der elektrophilen  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ - und  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Zentren an die Platinalkynyle vorliegt (Schema 56).<sup>[248,249]</sup> Die Eigenschaft der Alkynylliganden, starke  $\sigma$ -Bindungen mit einem Metallzentrum und  $\pi$ -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  $\text{M}\cdots\text{M}$ -Wechselwirkungen zu Dimeren<sup>[250]</sup> und Trimeren<sup>[251]</sup> 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  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Komplexe ist gut untersucht. Die erste Arbeit zur Lumineszenz von  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Alkynylen aus dem Jahre 1993 beschreibt das Emissionsverhalten von  $[\text{Au}_2(\mu\text{-dppe})_2(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2]$  (Schema 54b).<sup>[252]</sup> Eine Reihe weiterer  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Alkynyle mit Phosphan- und Alkynylbrücken wurde durch Umsetzung von  $\text{RC}\equiv\text{CH}$  mit einem  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Chlorphosphan als Vorstufe in Gegenwart einer Base oder durch Depolymerisation von  $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{R})]_n$  mit einem Phosphan erhalten.<sup>[253]</sup> Erneut wird starke Lumineszenz beobachtet, die vermutlich auf einen  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang im Alkynylliganden oder auf  $^1[\sigma(\text{Au-P})\rightarrow\pi^*(\text{Alkynyl})]$ -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.<sup>[235]</sup> stellten fest, dass ihre stabförmigen konjugierten Au<sup>I</sup>-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 Alkynylgruppen und dem Isocyanidrest der beiden unmittelbar benachbarten Moleküle. In den von Yam et al.<sup>[240]</sup> beschriebenen Phosphan-verbrückten Komplexen (Schema 54a) wird der zentrale Phenylring mit steigender Zahl an PPh<sub>2</sub>R-Substituenten elektronenärmer, was zu einer Rotverschiebung der Energie des Übergangs führt. Dass der Gang der Absorptionskoeffizienten ungefähr parallel zur Erhöhung der Zahl der Goldalkynyleinheiten 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<sup>I</sup>-Alkynyl-σ-Komplexen. Mit Standardverfahren ausgehend von Metalldihalogeniden und terminalen Alkinen in Natriummethoxidlösung wurde eine Verbindungsreihe mit systematisch variierten Längen und Eigenschaften des Alkynylliganden hergestellt.<sup>[165, 254, 255]</sup> Aus Messungen der nichtlinearen optischen Eigenschaften ergab sich folgende Reihenfolge hinsichtlich Donorstärke und Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung: {Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)} > {Ni(PPh<sub>3</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)} > {Au(PPh<sub>3</sub>)}. Allerdings ist zu beachten, dass den Au-Komplexen innerhalb dieser Reihe das Donor-Brücke-Acceptor-Motiv fehlt. Mit dem chiralen (+)-Neomenthyldiphenylphosphan als Ligand wurden keine stärkeren Signale beobachtet.

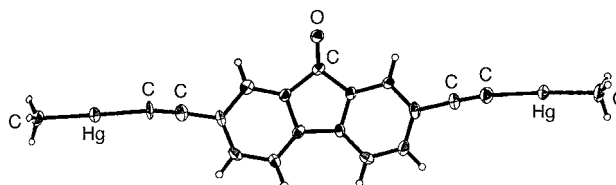
Die NLO-Eigenschaften dritter Ordnung von Silberphenylalkynylen und verwandten Verbindungen wurden ebenfalls beschrieben.<sup>[256]</sup> Es stellte sich heraus, dass das NLO-Signal dritter Ordnung sehr stark vom Ausmaß der π-Elektronen-Delokalisierung abhängt und durch Beteiligung von Ag-d-Elektronen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

## 10. Sonstige Metallalkynyle

### 10.1. Quecksilberalkynyle

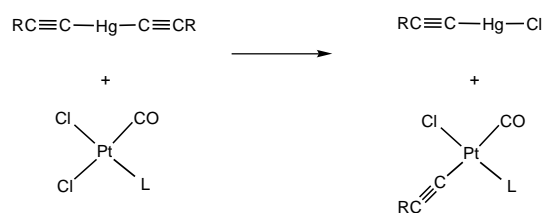
Über Quecksilber(II)-alkynyle ist weitaus weniger bekannt als über die isoelektronischen Au<sup>I</sup>- und Ag<sup>I</sup>-Komplexe.<sup>[257]</sup> Erstmals synthetisiert wurden Quecksilberdialkynyle im Jahr 1926 durch Umsetzung des passenden Alkins in Alkohol mit einem Überschuss Kaliumtetraiodomercurat.<sup>[258]</sup> Monoalki-

nyle [Hg(C≡CR)X] lassen sich durch Ligandenaustausch zwischen HgX<sub>2</sub> und dem entsprechenden Quecksilberdialkynyl [Hg(C≡CR)<sub>2</sub>] erhalten.<sup>[259, 260]</sup> Die Charakterisierung der Quecksilberalkynyle ist wegen deren Instabilität schwierig, sodass lediglich einige NMR-Untersuchungen<sup>[261]</sup> bei unzureichender röntgenkristallographischer Charakterisierung vorliegen. Beschrieben wurde kürzlich die Struktur eines Diquecksilberdialkynylkomplexes (Abbildung 2), der durch

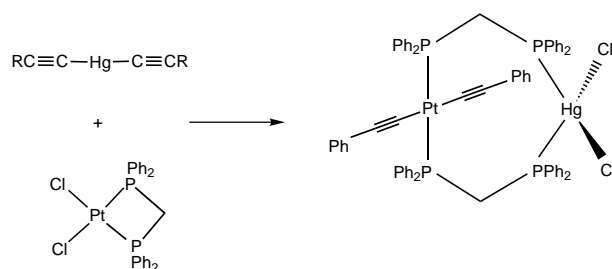


**Abbildung 2.** Röntgenkristallstruktur eines Diquecksilberdialkynylkomplexes.<sup>[262]</sup>

klassische Dehydrohalogenierung aus einem Alkin und einem Alkylquecksilber(II)-chlorid in Gegenwart einer Base hergestellt wurde.<sup>[262]</sup> Hg<sup>II</sup>-Alkynylkomplexe bilden im festen Zustand leicht Aggregate, deren Stabilisierung hauptsächlich auf mercurophilen und Hg...C≡C-Wechselwirkungen beruht. Die Aggregate wurden wegen ihrer Lumineszenzeigenschaften genutzt,<sup>[263]</sup> erlangten aber eine noch weitaus größere Bedeutung als Ligandentransferreagentien. Die Reaktion von Dialkynylquecksilberverbindungen mit *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(CO)L] wurde eingehend untersucht und erwies sich als stereospezifisch (Schema 57).<sup>[264]</sup> Ein ungewöhnlicher Alkynyltransfer zwischen [Pt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und einer Reihe von [Hg(C≡CR)<sub>2</sub>]-Verbindungen<sup>[265]</sup> verläuft glatt und nahezu quantitativ unter Bildung eines Platin- und Quecksilber-haltigen Achtrings (Schema 58).



**Schema 57.** Alkynyltransfer zwischen [Hg(C≡CR)<sub>2</sub>] und *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(CO)L].

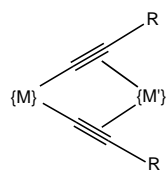


**Schema 58.** Alkynyltransfer zwischen [Hg(C≡CR)<sub>2</sub>] und [Pt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].

## 10.2. Titanocen- und Zirconocen-Alkynyl-σ-Komplexe

Mono- und Dialkynyltitanocene 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 „ $\pi$ -Pinzetten“<sup>[266]</sup> 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 Alkynylligand die beiden Übergangsmetallzentren durch  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen verbrückt.

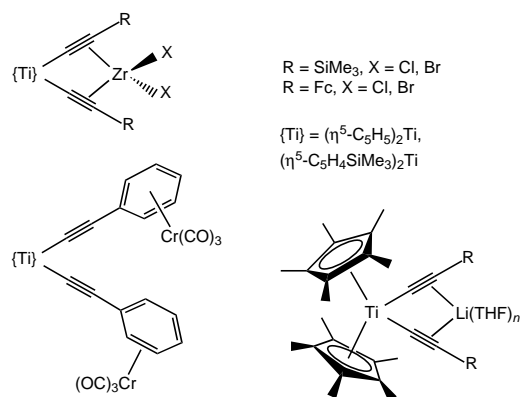
$\sigma$ -Alkynyltitanocene werden gewöhnlich durch Substitution des/der Chloridliganden von Titanocendichlorid mit der



**Schema 59.**  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektro-  
nen-Wechselwirkungen in  
Alkynyl-Pinzettenkomplexen.

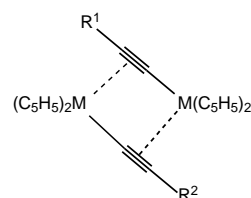
geeigneten Alkynylspezies unter Anwendung klassischer Dehydrohalogenierungsmethoden erhalten. Das Interesse richtet sich meist auf die Koordinations-eigenschaften der  $\sigma$ -gebundenen Alkynylliganden, die als „ $\pi$ -Pinzetten“ eine Reihe von Übergangsmetallen „aufgreifen“ können (Schema 59). Die Chemie dieser Komplexe wurde in neueren Übersichten umfas-

ssend behandelt,<sup>[266,267]</sup> sodass hier nur einige anschauliche Beispiele dargestellt werden (Schema 60).<sup>[268–270]</sup>



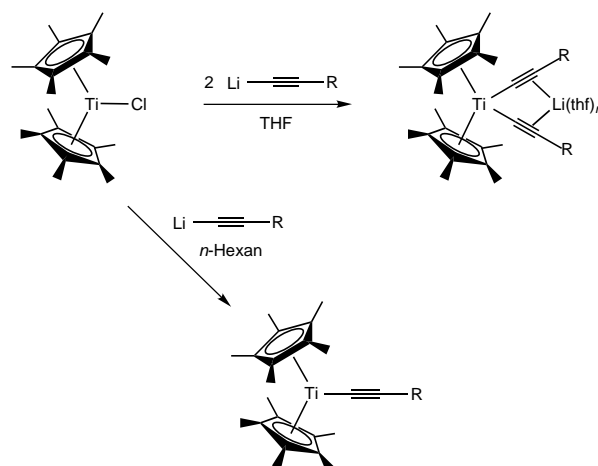
**Schema 60.** Beispiele für  $\sigma$ - und  $\pi$ -gebundene Titanocenalkynylkomplexe.

Wie bei den  $Pt^0$ -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.<sup>[37,38]</sup> Rosenthal et al.<sup>[271]</sup> 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



**Schema 61.** Zweikernige Metallocenkomplexe mit  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Alkynylbindung.

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 Lithiumalkynylen.

wurde die Reaktivität unterschiedlicher Mono( $\eta^1$ -alkynyl)titanocen(III)-Komplexe  $[Cp_2^*Ti(C\equiv CR)]$  ( $R = Me, tBu$ ;  $Cp^* = C_5Me_5$ ),<sup>[272]</sup> 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- $\sigma$ -Bindung des at-Komplexes (mit  $R = tBu$ ) unter Bildung eines Titanocen-carboxylats  $[Cp_2^*Ti(OCC\equiv C tBu)]$  inseriert, während beim at-Komplex mit  $R = Ph$  weder Kupplung der Alkynylgruppen noch Insertion von  $CO_2$  in die Alkynyl- $\sigma$ -Bindung auftritt, sondern das stabile Dialkynyltitanocen  $[Cp_2^*Ti(C\equiv CPh)_2]$  entsteht.<sup>[273]</sup>

## 10.3. Alkinkomplexe mit Metallclustern

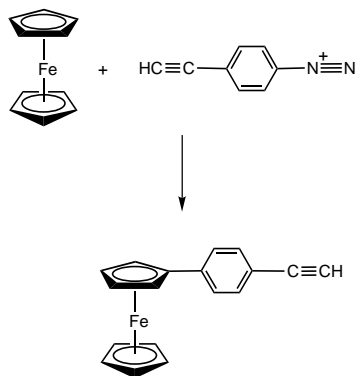
Auf Reaktionen von Alkinen mit Metallclustern,<sup>[274]</sup> bei denen hauptsächlich  $\eta^2$ -Wechselwirkungen mit  $\pi$ -Bindungen auftreten, wird in diesem Aufsatz nicht näher eingegangen. Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang Chemie, Strukturen und Redox-eigenschaften von Cobaltcarbonylen,<sup>[275–279]</sup> Osmium-<sup>[280–284]</sup> und Rutheniumcarbonylen<sup>[285–287]</sup> und Heterometallclustern (Fe, Mo, W).<sup>[288,289]</sup>



#### 10.4. Ferrocenylalkine

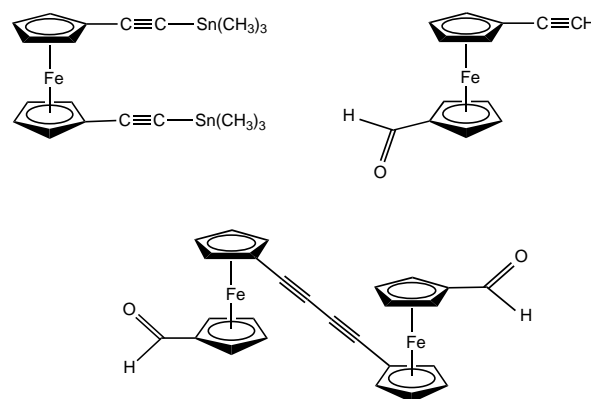
Ferrocenylalkine zählen zwar genau genommen nicht zu den Metallalkynylen, sollen hier aber wegen ihrer in den letzten Jahren zunehmenden Bedeutung ebenfalls behandelt werden. Kohlenstoffreiche Materialien oder Metallo- $\sigma$ -Komplexe sind mittlerweile hinsichtlich ihres elektronischen Kommunikationsverhaltens,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

Über die zahlreichen Methoden zur Synthese von Ethynylferrocen und zweifach ethynylierten Ferrocenen (1,2- oder 1,1'-Diethynylferrocen) wurde umfassend berichtet.<sup>[290]</sup> 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.<sup>[291]</sup> Ein direkter Zugang ist die Kupplung von Ferrocen mit einem terminalen Alkin in einer Eintopfreaktion mit Diazotierung-Arylierung (Schema 63). 1,2-Alkinylierte Ferrocene<sup>[292]</sup> sind

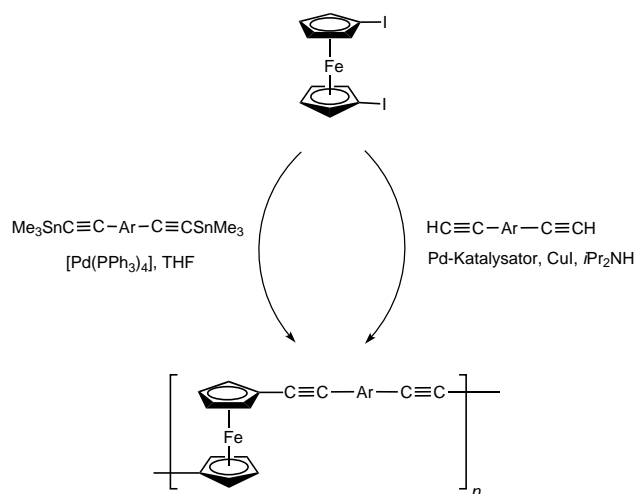


Schema 63. Bildung von Ferrocenylalkinen in einer Eintopfreaktion.

anders als 1,1'-Diethynylferrocen (Bildung von ansa-Ferrocenen)<sup>[293]</sup> halbwegs stabil. Als wertvoll für die Synthese erwiesen sich die stufenweise Umwandlung funktionaler Substituenten durch *ortho*-Lithiierung (LDA) von Bromferrocen<sup>[294]</sup> und die Stannylierung von Diethynylferrocenen<sup>[295]</sup> sowie der Einsatz von halbmaskierten Acetyl- oder Formylferrocenyl-substituierten Alkinen<sup>[290,296]</sup> (Schema 64). Ferrocenylalkine wurden durch Pd-katalysierte Polykondensation von 1,1'-Dihalogenderrocenen mit terminalen Alkinen<sup>[297,298]</sup> oder Trimethylstannyl-stabilisierten Verbindungen in Polymere eingebaut (Schema 65).<sup>[299]</sup> Elektrochemische Untersuchungen belegen, dass ein Elektronenaustausch zwischen den Ferroceneinheiten stattfindet und somit eine Delokalisierung entlang der  $\pi$ -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<sup>-1</sup> überführt werden.<sup>[298]</sup> Durch Einführung von quadratisch-planaren Pt<sup>II</sup>-Einheiten in die Polymerstruktur wird die Ferrocen-Ferrocen-Wechselwirkung vollständig unterdrückt.<sup>[295]</sup> Umfangreiche Studien zum Ladungstransfer



Schema 64. Halbmaskierte substituierte Ferrocenylalkine.



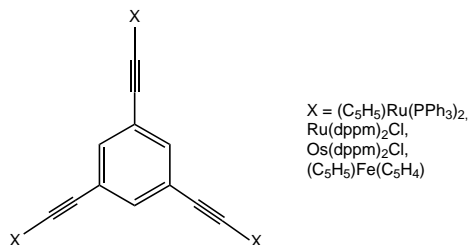
Schema 65. Pd-katalysierte Bildung von Ferrocenylpolyinen.

und zur Delokalisierung wurden unter anderem mit Ferrocenylethynylen mit Oligothiophen-<sup>[300]</sup> oder substituierten Fluoren-Brücken<sup>[301]</sup> 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 Vinylphenylen-Untereinheiten weisen eine effektive Konjugationslänge von ca. 50 Å auf und kommen als Modellsysteme für molekulare Drähte infrage.<sup>[302]</sup>

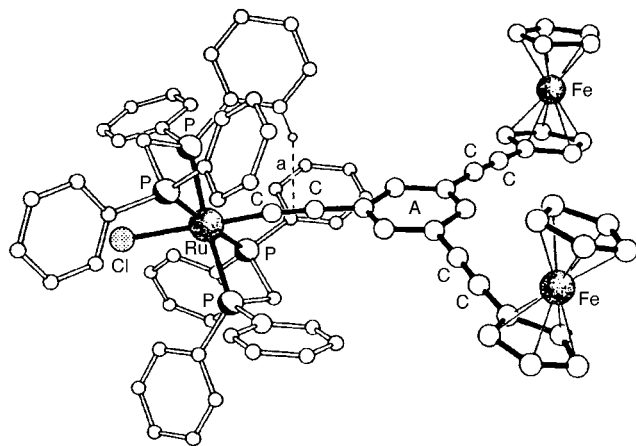
In den letzten Jahren wurde über eine Reihe von Metall-Ferrocenylalkynylkomplexen unter anderem mit Pt<sup>II</sup>,<sup>[295,303,304]</sup> Mn<sup>I</sup>,<sup>[305]</sup> Ru und Os,<sup>[131,306-310]</sup> [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]<sup>[276,311,312]</sup> und Titanocen berichtet,<sup>[313]</sup> aus denen durch chemische oder elektrochemische Oxidation zweikernige gemischtvalente Heterometallkomplexe erhältlich sind.<sup>[314]</sup> Die Systeme lassen sich nach Robin und Day als gemischtvalente Verbindungen der Klasse II einstufen.<sup>[307]</sup>

Eine Reihe von Dendrimern der ersten Generation mit Ferrocenyl-, Ruthenium- und Osmiumeinheiten in der Peripherie eines 1,3,5-Triethynylbenzolkerns wurde durch Viny-

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

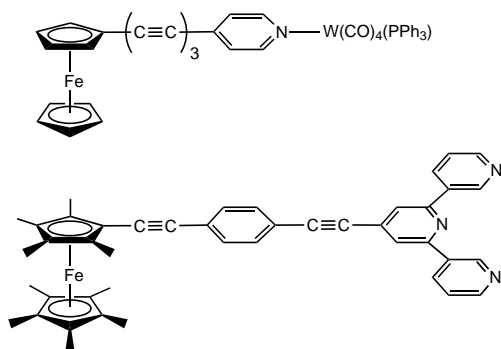


**Schema 66.** Ferrocenyl- und Metallalkynyle um einen 1,3,5-Triethynylbenzolkern.



**Abbildung 3.** Molekülstruktur eines trisubstituierten Benzols mit einer Ruthenium- und zwei Ferrocenyleinheiten.<sup>[317]</sup>

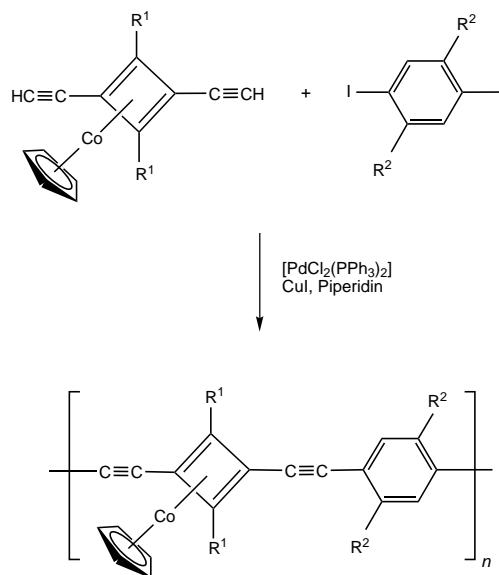
Bei Experimenten zur Synthese von Homo- und Heterometallkomplexen, in denen die Metallzentren durch lineare  $\pi$ -konjugierte organische Gruppen verbrückt sind, wurden konjugierte Pyridylliganden mit Ferrocen-Endgruppen erhalten (Schema 67).<sup>[318–321]</sup>



**Schema 67.** Ferrocenylalkyne mit Pyridylsubstituenten.

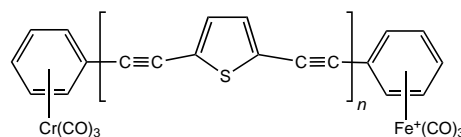
## 10.5. Alkynyl-Halbsandwichkomplexe

Thermotropes flüssigkristallines Verhalten wurde bei einer Reihe stabförmiger Organocobaltpolyine mit komplexierten Cyclobutadieneinheiten in der Hauptkette beobachtet.<sup>[322]</sup> Solche metallorganischen Polymere zählen zwar nicht unmittelbar zu den Metallalkynilen, weisen aber eine Konjugation sowie ungewöhnliche Aggregations- und Struktureigenschaften auf und sind wegen ihres flüssigkristallinen Verhaltens von Interesse. Ihre Synthese gelingt durch CuI-katalysierte Dehydrohalogenierung in Piperidin mit  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (5 %) als Katalysator (Schema 68). Mit Thio-



**Schema 68.** Synthese von stabförmigen Organocobaltpolyinen.

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



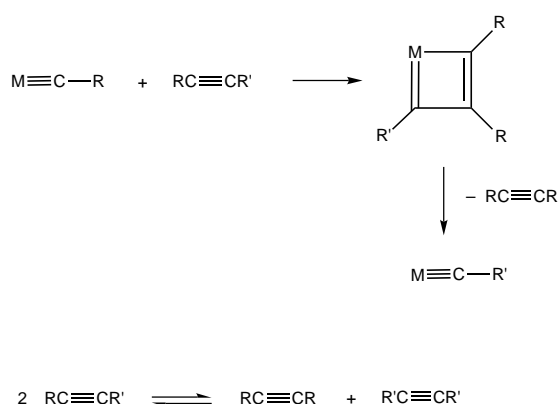
**Schema 69.** Dipolare Arenheterometallalkyne.

Eine kritische Abhandlung von Bunz befasst sich mit der Palladium-katalysierten Kupplung terminaler Alkine mit aromatischen Bromiden und Iodiden in Aminen als Lösungsmittel.<sup>[3]</sup> 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.

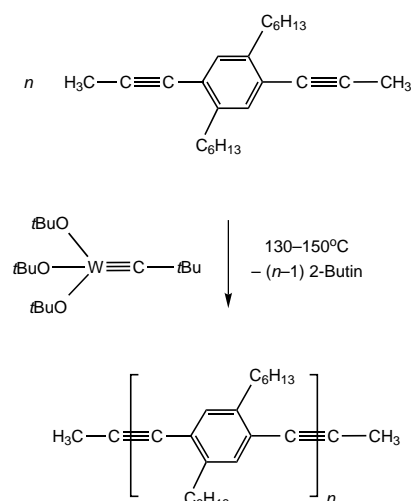
### 10.6. Alkinmetathese

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

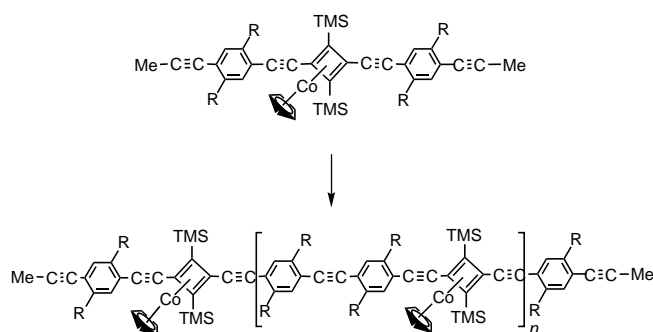


Schema 70. Schema der Alkinmetathese.

von Schrock et al. durchzusetzen, die zeigen konnten, dass wohldefinierte Molybdän- und Wolframcarbinkomplexe als aktive Spezies fungieren.<sup>[327]</sup> 1997 beschrieben Weiss et al.<sup>[328]</sup> 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  $[Mo(CO)_6]$  und 4-Chlorphenol oder 4-Trifluormethylphenol entwickelt.<sup>[3,329–331]</sup> 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 Phenylethynylengruppen getrennt sind (Schema 72), erwiesen sich als wesentlich stabiler und widerstandsfähiger. Ein anderer wichtiger Alkinmetathesetyp, die Ringschluss-Alkinmetathese, wurde insbesondere zur Herstellung großer



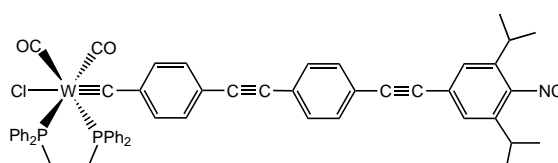
Schema 71. Bildung von Poly(arylenethinylenen) mithilfe eines Wolframcarbin-Alkinmetathesekatalysators.



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

Ringe mit *cis*-Doppelbindung genutzt. Eine Reihe von Katalysatoren vom Typ  $[Mo\{N(Aryl)(tBu)\}_3Cl]$  wurde entwickelt, die sich bei Raumtemperatur als aktiv erwiesen und eine Vielzahl polarer funktioneller Gruppen tolerieren.<sup>[332–335]</sup>

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)<sup>[166]</sup> und die von Mayr und Yin Yu entwickelten Metallalkylidine äußerst vielversprechende Ausgangspunkte bilden (Schema 73).<sup>[336]</sup>



Schema 73. Arylenethynyl-verbrückte Wolframcarbine.

## 11. Zusammenfassung und Ausblick

Es ist offenkundig, dass die Forschung zu Metall-Alkynyl- $\sigma$ -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 $\equiv$ C-Bindungen zur Auswahl stehen und durch die Palladium- und/oder Kupfer-katalysierte Dehydrohalogenierung Metallalkynylkomplexe sämtlicher Übergangsmetalle zugänglich sind. Andere Ansätze wie die Trimethylstannyl-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 Alkynyliodoniumtriflaten oder der Eliminierung kleiner Moleküle (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>) 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 Metallalkynylen 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 Ligandendesign 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 Metallalkynylen 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. Whittle, 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. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, 391.
- [29] P. J. Low, K. A. Udachin, 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. Englisch, 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. Casalbani, 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. Buntin, A. K. Kakkar, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 2041.
- [82] K. A. Buntin, A. K. Kakkar, *Macromolecules* **1996**, 29, 2885.
- [83] E. Baralt, E. A. Boudreaux, J. N. Demas, P. G. Lenhart, 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. Crittall, *Organometallics* **1990**, 9, 3191.
- [106] P. J. Stang, R. Tykwinski, *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. Harbourn, 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, H. 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. Pombeiro, 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  $\pi$ -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. Sebal, 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. Zaccheroni, *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. Cavignolo, M. Vincenti, A. Vessieres, I. Laio, 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. Blenkinsop, 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. Lukasser, 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. Fillebeen-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. Scwezyk, *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. Opromolla, 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. Stammer, 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 Loye, 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 Loye, 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.