

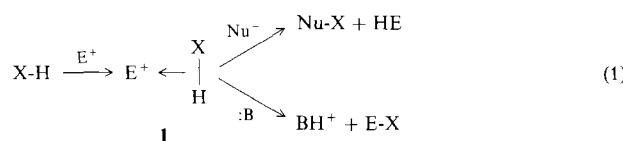
# An Übergangsmetalle koordinierte $\sigma$ -Bindungen

Von Robert H. Crabtree \*

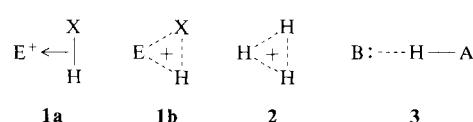
Die ersten  $\sigma$ -Komplexe wurden in den sechziger und siebziger Jahren entdeckt, doch sie erregten nur vorübergehend Interesse. Erst seit kurzem beginnt man, ihre Schlüsselrolle bei chemischen Reaktionen von  $\sigma$ -Bindungen zu begreifen; dies hat Anlaß zu detaillierteren Untersuchungen gegeben. Im Gegensatz zu den vertrauteren  $\pi$ -Donorkomplexen wie  $M-(H_2C=CH_2)$  oder Komplexen wie  $M-NH_3$ , bei denen das freie Elektronenpaar am N-Atom das Metallatom bindet, koordiniert bei  $\sigma$ -Komplexen eine X-H-Gruppe mit dem X-H- $\sigma$ -Bindungselektronenpaar als 2e-Donor an das Übergangsmetallatom. Dabei entstehen Komplexe vom Typ (X-H)-M; eine wichtige Gruppe der  $\sigma$ -Komplexe sind Diwasserstoffkomplexe (X = H). C-H-M-Komplexe mit agostischer Wechselwirkung (X =  $R_3C$ ) wurden nicht nur im Grundzustand beobachtet, sondern sie sind auch an den Übergangszuständen vieler wichtiger metallorganischer Umsetzungen, beispielsweise der Ziegler-Natta-Katalyse und der  $\sigma$ -Metathese, beteiligt. Das allgemeine Problem der X-H-Bindungsaktivierung wird die Entwicklung auf diesem Gebiet vorantreiben.

## 1. Einleitung

Ein Elektrophil  $E^+$  kann mit einer X-H-Bindung unter Bildung eines  $\sigma$ -Komplexes **1** reagieren, in dem die X-H-Bindung als 2e-Donor fungiert. **1a** und **1b** sind zwei übliche Darstellungsweisen für **1**. Die Koordination von  $E^+$  analog **1** ändert die chemischen Eigenschaften der X-H-Bindung und kann sie entweder für einen nucleophilen Angriff an X oder für eine Deprotonierung aktivieren [Gl. (1)]. Häufig ist



das Addukt **1** nicht stabil genug, um es in kondensierter Phase isolieren zu können. Die in der Gasphase existente Spezies  $H_3^+$  **2** ( $H-H = 0.88 \text{ \AA}$ )<sup>[11]</sup> zum Beispiel, das Addukt aus  $H_2$  und einem Proton, ist eine zu starke Säure, um in Lösung vorliegen zu können.



Die X-H-Bindung wird an  $E^+$  immer side-on-koordiniert wie in **1** im Gegensatz zur linearen Struktur von **3** ( $HA = \text{Säure}$ ,  $B = \text{Base}$ ). Als Zweielektronen-System ist in **1** nur das totalsymmetrische  $\psi_1$ -Orbital besetzt (Abb. 1a). Diese Dreizentren-Zweielektronen(3c-2e)-Bindung führt somit zu einer geschlossenen Struktur. Im Unterschied dazu ist **3** ein Vierelektronen-System mit besetztem  $\psi_2$ -Orbital. Dies führt zu einer antibindenden Wechselwirkung auf einer Seite des Dreiecks, so daß hier bevorzugt eine lineare Struktur gebildet wird. Manchmal kann ein 3c-2e-System durch sterische

Effekte oder die Konformation des Moleküls gehindert sein, die bevorzugte Anordnung anzunehmen; in diesen Fällen bilden die Zentren eine offene side-on-Anordnung.

Hauptgruppenelemente bilden häufig verbrückte Hydride wie  $B_2H_6$  oder Alkylverbindungen wie  $(LiMe)_4$ , und sogar in der Kohlenstoffchemie sind mittlerweile mehrere isolierbare Kationen mit 3c-2e-Bindung bekannt<sup>[12]</sup>. Die Aussichten, Diwasserstoffkomplexe von Hauptgruppenelementen isolieren zu können, wurden theoretisch untersucht<sup>[13]</sup>.

Ist das Elektrophil  $E^+$  ein Übergangsmetall-Ion, entspricht die  $HX(\sigma) \rightarrow M$ -Bindung in etwa der in  $H_3^+$  (Abb. 1b); die  $d_{\pi}$ -Elektronen am Metallzentrum können jedoch die  $M-(HX)$ -Wechselwirkung durch Rückbindung in das  $HX-\sigma^*$ -Orbital verstärken (Abb. 1c). Eine Vielzahl von

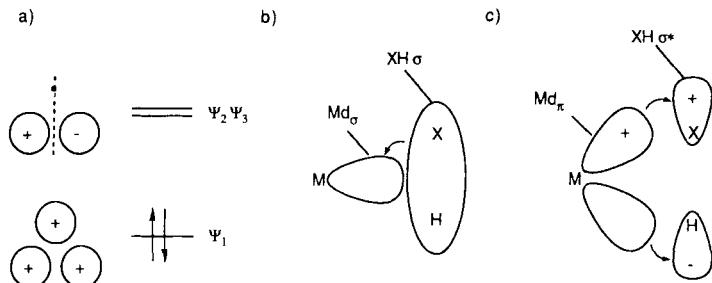
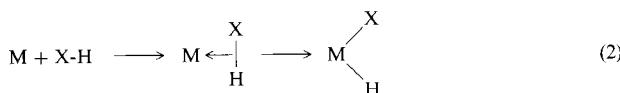


Abb. 1. Bindungsmodell für einen  $\sigma$ -Komplex. a) In  $H_3^+$  ist nur das totalsymmetrische Orbital  $\psi_1$  besetzt. Eine Besetzung des  $\psi_2$ -Orbitals würde zum Bindungsbruch auf einer Seite des Dreiecks führen (Knotenebene = gepunktete Linie). b) Im  $M(HX)$ -Komplex werden die  $\sigma$ -Bindungselektronen des  $XH$ -Liganden in ein leeres  $d_{\sigma}$ -Orbital des Metallatoms übertragen. Dieses Modell ähnelt dem des totalsymmetrischen  $\psi_1$ -Orbitals in  $H_3^+$  und entspricht dem einer Bindung des freien Elektronenpaares von  $NH_3$  an ein Metallatom. c) Elektronendichte aus einem  $M(d_{\pi})$ -Orbital wird in das  $XH-\sigma^*$ -Orbital übertragen (Rückbindung). Dieses Modell ähnelt der  $M(d_{\pi}) \rightarrow CO(\pi^*)$ -Rückbindung und ist einzigartig für  $\sigma$ -Übergangsmetallkomplexe. Damit  $\sigma$ -Komplexe isolierbar sind, muß eine Rückbindung vorhanden sein. Eine starke Rückbindung führt jedoch dazu, daß die X-H-Bindung durch oxidative Addition gespalten wird und  $X-M-H$ -Komplexe entstehen.

$\sigma$ -Komplexe mit schwacher Rückbindung ist isolierbar. Eine starke Rückbindung kann dagegen zum Bruch der X-H-Bindung führen, wobei Verbindungen vom Typ  $X-M-H$  entstehen [Gl. (2)]. Diese Reaktion ist als oxidative Addition bekannt. In Komplexen mit schwacher Rückbindung ent-

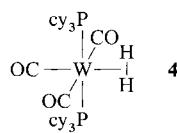
[\*] Prof. Dr. R. H. Crabtree  
Yale Chemistry Department  
New Haven, CT 06511-8118 (USA)



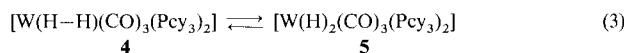
spricht die X-H-Bindungslänge in etwa der in freiem X-H; die Acidität und Elektrophilie dieser Bindung kann jedoch durch die verminderte Elektronendichte in der X-H-Einheit durch die gebildete  $\sigma$ -Bindung beträchtlich gesteigert werden. Eine stärkere Rückbindung kann zu  $\sigma$ -Komplexen mit verlängerten X-H-Bindungen und verringelter Elektrophilie der X-H-Gruppe führen.

Die Stärke der M-(HX)-Wechselwirkung wird auch durch die Energie der  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Orbitale von X-H beeinflußt. Basischere X-H-Verbindungen (z.B. Si-H-Verbindungen) haben relativ energiereiche  $\sigma$ -Orbitale, was zu einer verstärkten M-(HX)- $\sigma$ -Bindung führt. Schwächere X-H-Bindungen wie M-H-Bindungen haben relativ energiearme  $\sigma^*$ -Orbitale, die zu einer stärkeren Rückbindung führen. Erwartungsgemäß haben also M-H-M- und Si-H-M-Komplexe fast immer starke  $\sigma$ -Bindungen, und die X-H-Bindung ist im Vergleich zum freien Zustand beträchtlich verlängert.

Das eindrucksvollste Beispiel für einen  $\sigma$ -Komplex ist wahrscheinlich der von Kubas et al. synthetisierte Diwasserstoffkomplex **4**<sup>[4]</sup> (cy = Cyclohexyl), eine der bedeutendsten Entdeckungen in der Anorganischen Chemie in den letzten Jahren. Die Bildung von **4** wurde durch NMR-Spektroskopie und Neutronenbeugung nachgewiesen. Komplex **4** steht



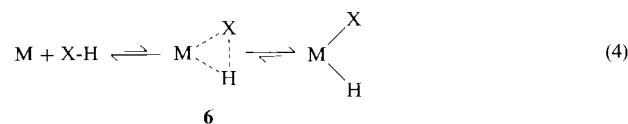
mit dem durch oxidative Addition entstandenen Komplex **5** in einem langsam, reversiblen Gleichgewicht, das NMR-spektroskopisch untersucht wurde [Gl. (3)].



Stellt man sich **4** aus  $(CO)_3(Pcy_3)_2W + H-H$  aufgebaut vor, muß man ihn als  $\sigma$ -Komplex beschreiben. Dies ist durchaus zulässig, da der H-H-Abstand in **4** (0.82 Å, durch Neutronenbeugung bestimmt) sich nur unwesentlich vom Wert für H, in freiem Zustand (0.74 Å) unterscheidet. Die

meisten  $\text{H}_2$ -Komplexe haben keine verlängerte H-H-Bindung, so daß es nicht verwunderlich ist, daß die Aktivierungsenergie für die Abspaltung von  $\text{H}_2$  (allgemein: X-H) in solchen Komplexen meist nicht sonderlich hoch ist. Diese leichte Abspaltbarkeit kann genutzt werden, da die dadurch erzeugten Intermediate mit Koordinationslücke sehr reaktiv sein können.

Man kann sich  $\sigma$ -Komplexe ebenso vom klassischen Adukt  $[L_nM(X)(H)]$  ableiten vorstellen, in dem eine anziehende Wechselwirkung zwischen X und H besteht, die dazu führt, daß sich diese beiden Liganden einander nähern. Diese Beschreibung entspricht eher  $\sigma$ -Komplexen, in denen die X-H-Abstände wesentlich größer sind als im freien XH-Molekül. Solche  $\sigma$ -Komplexe mit verlängerter X-H-Bindung (gestreckte  $\sigma$ -Komplexe) sind zwar mit H<sub>2</sub>-Liganden bekannt, treten aber am häufigsten mit Si-H-Liganden auf. Eisenstein et al.<sup>[5]</sup> haben gezeigt, wie es sogar in klassischen Dihydriden des Typs  $[L_nMH_2]$  zu einer anziehenden Wechselwirkung zwischen den Hydridoliganden kommen kann, die im CH<sub>4</sub>-Molekül nicht auftritt<sup>[5b]</sup>. Anziehende Wechselwirkungen zwischen Liganden erleichtern wahrscheinlich Reaktionen wie die reduktive Eliminierung und die Insertion, Reaktionen also, in denen sich die beiden Liganden nähern müssen, um den Übergangszustand zu erreichen. Faktoren, die einen  $\sigma$ -Komplex wie **6** stabilisieren, sollten auch den Übergangszustand einer oxidativen Addition oder einer reduktiven Eliminierung stabilisieren [Gl. (4)] sowie die Aktivierungsenergie herabsetzen. Diese Überlegungen helfen, die besondere Leichtigkeit dieser Reaktionen bei Übergangsmetallkomplexen zu erklären.



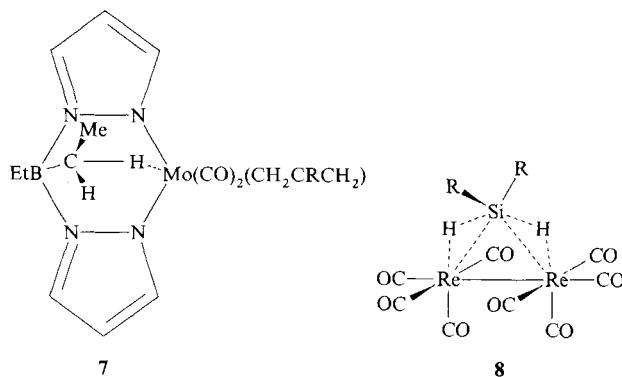
Einige andere  $\sigma$ -Komplexe von Übergangsmetallen, zum Beispiel mit B-H-, Si-H- und C-H-Bindungen, sind seit 1970 bekannt. Schon 1960 synthetisierten Nöth und Hartwim-mer<sup>[6]</sup> den Ti<sup>III</sup>-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{BH}_2)]$  und schlugen aufgrund der IR-Daten eine M-H-B-verbrückte Struktur vor. Kaesz, Dahl et al. waren die ersten, die eine B-H-M-verbrückte Struktur kristallographisch in  $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{10}(\text{H})\text{-(B}_2\text{H}_6)]$ , das eine Mn-H-Mn- und sechs B-H-Mn-Brücken aufweist, nachwiesen<sup>[7]</sup>.

Während Borane gewöhnlich B-H-B-Brücken haben, treten die entsprechenden Brücken bei Silanen und Alkanen



Robert H. Crabtree wurde 1948 in London geboren. Er absolvierte seine Undergraduate-Studien in Oxford bei Dr. M. L. H. Green und war Graduate Student an der Sussex University bei Prof. J. Chatt. Anschließend ging er für vier Jahre an das CNRS Natural Products Laboratoire in Gif (Frankreich) zu Dr. H. Felkin. Seit 1977 ist er an der Yale University, wo er seit 1985 die Stelle eines full professors innehat. Ihm wurden die Organometallic-Chemistry-Preise der Royal Society of Chemistry (1990) und der American Chemical Society (1993) verliehen. Außerdem ist Crabtree Autor eines Lehrbuchs für metallorganische Chemie.

nicht auf; daher waren die ersten Verbindungen mit C-H-M- und Si-H-M-Brücken besonders bemerkenswert. Ibers et al.<sup>[8]</sup> machten auf einen kurzen CH···M-Kontakt von 2.6 Å in  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  aufmerksam, schlossen dabei jedoch nicht auf eine besondere anziehende Wechselwirkung; ähnliche Effekte wurden auch bei anderen Verbindungen beobachtet<sup>[9]</sup>. Aufgrund des zu hohem Feld verschobenen C-H-NMR-Signals ( $\delta = -2.4$ ) und einer durch IR-Daten belegten, geschwächten C-H-Bindung ( $\nu(\text{CH}) = 2664, 2704 \text{ cm}^{-1}$ ) schlug Trofimenco<sup>[10]</sup> 1968 eine CH···M-Wechselwirkung in **7** ( $\text{R} = \text{H}$ ) vor. Cotton et al.<sup>[11a]</sup> wiesen die C-H-Mo-Brücke in **7** ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) röntgenographisch nach und schlugen das heute akzeptierte Modell der 3c-2e-Bindung vor. Der fluktuierende Komplex **7** wurde NMR-spektroskopisch untersucht, und eine geschätzte Aktivierungsenergie von 17–20 kcal mol<sup>-1</sup> wurde mit der M-HC-Bindungsenergie in Zusammenhang gebracht<sup>[11b]</sup>. Eine zu **7** analoge Verbindung mit B-H-M-Brücke wurde ebenfalls hergestellt<sup>[11c]</sup>. In verwandten Arbeiten legten Perutz, Poliakoff, Turner et al. eindeutige IR-spektroskopische Beweise für eine Bindung von  $\text{CH}_4$  an  $\text{M}(\text{CO})_5$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ) in einer Methanmatrix vor<sup>[12]</sup>.



Der erste  $\sigma$ -Silankomplex **8** wurde aus  $\text{R}_2\text{SiH}_2$  und  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$  hergestellt. War  $\text{R} = \text{Methyl}$ , verkleinerte sich der Wert der Kopplungskonstante  $J(\text{R}, \text{Si}-\text{H})$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4.2 Hz in ungebundenem Silan auf 1.5 Hz im Komplex<sup>[13a]</sup>. Der erste einkernige Silankomplex wurde auf einer Tagung der American Chemical Society erwähnt und als Notiz publiziert<sup>[13b]</sup>. Ein Grund dafür, daß sich dieses Gebiet zu jener Zeit nicht erwähnenswert weiterentwickelte, mag die falsche Auffassung gewesen sein, daß die relativ schwache M-(XH)-Wechselwirkung in **7** keine großen Auswirkungen auf die Reaktivität der X-H-Bindung haben würde.

Anfang der achtziger Jahre führte der Aufschwung des Forschungsgebiets C-H-Aktivierung zu neuerlichem Interesse an C-H-M-verbrückten Verbindungen. Mit ihrem Übersichtsartikel aus dem Jahre 1983 lenkten Brookhart und Green<sup>[14]</sup> die Aufmerksamkeit auf C-H-M-Verbindungen, die sie agostisch nannten. Zur gleichen Zeit stellten Schubert et al.<sup>[15]</sup> sorgfältig die Chemie und Struktur homologer Reihen von Si-H-M-Komplexen vor, die sie auch mit Neutronenbeugung untersucht hatten.

Der Nachweis von  $\sigma$ -Komplexen vervollständigt die dreiteilte moderne Koordinationschemie, die mit Werners Untersuchungen an Komplexen von Donoren mit freien(m) Elektronenpaar(en) wie  $\text{NH}_3$  ihren Anfang nahm. Die Ent-

deckung der  $\pi$ -Donorkomplexe in den fünfziger Jahren führte zur Entwicklung der metallorganischen Chemie. Die jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet der  $\sigma$ -Komplexe wurden durch das gegenwärtige Interesse an der  $\sigma$ -Bindungsaktivierung gefördert.

## 2. Diwasserstoffkomplexe

Obwohl Diwasserstoffkomplexe erst seit kurzem bekannt sind, stellen sie den Grundstein der  $\sigma$ -Komplexe dar. Übersichtsartikel von Kubas<sup>[4b]</sup>, mir selbst<sup>[16]</sup> und insbesondere von Jessop und Morris<sup>[17]</sup> fassen die Ergebnisse aus über 300 Veröffentlichungen zusammen. Diwasserstoff- oder ( $\eta^2\text{-H}_2$ )-Komplexe werden im Gegensatz zu den klassischen Hydriden, die nur terminale M-H-Bindungen aufweisen, manchmal als nichtklassisch bezeichnet. Die Stärke der  $\text{M} \rightarrow (\text{H}_2)$ -Rückbindung entscheidet weitgehend darüber, ob  $[\text{L}_n\text{M}(\text{H}_2)]$  oder  $[\text{L}_n\text{M}(\text{H}_2)]$  gebildet wird (Abb. 1). Morris postulierte, daß eine  $\nu(\text{N}_2)$ -Schwingung von  $[\text{L}_n\text{M}(\text{N}_2)]$  im Bereich von 2060–2160 oder 2180  $\text{cm}^{-1}$  ein Indikator dafür ist, ob das  $\text{L}_n\text{M}$ -Komplexfragment einen geeigneten  $\pi$ -basierten Charakter für die Bildung von  $[\text{L}_n\text{M}(\text{H}_2)]$  hat.

Es ist nicht immer leicht, zwischen  $\text{M}(\text{H}_2)_2$ - und  $\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)$ -Komplexen zu unterscheiden. Neutronenbeugungsexperimente sind schwierig durchzuführen, und lediglich fünf Strukturen wurden bislang veröffentlicht. Bei Röntgenstrukturanalysen können nicht in allen Fällen die Positionen des  $\text{H}_2$ -Liganden ermittelt werden. Daher haben spektroskopische Methoden eine Schlüsselstellung bei der Charakterisierung. Kubas<sup>[18]</sup> konnte die Absorption bei 2800  $\text{cm}^{-1}$  im IR-Spektrum von **4** der „ $\nu(\text{H}_2)$ “-Schwingung zuordnen; in freiem  $\text{H}_2$  wird  $\nu(\text{H}_2)$  bei 4000  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet (Raman). Bedauerlicherweise blieben Raman-spektroskopische Untersuchungen an  $\text{H}_2$ -Komplexen bisher erfolglos, da die Bestrahlung der Verbindungen mit Laserlicht auch bei besonderen Vorsichtsmaßnahmen immer zur Zersetzung führte<sup>[19]</sup>. Die Kopplungskonstante  $^1J(\text{H}, \text{D})$  von 32 Hz im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des HD-Analogons von **4** war das überzeugendste Teilstück der Beweisführung, da der  $J$ -Wert für freies HD 43 Hz und derjenige für klassische H-M-D-Komplexe < 1 Hz beträgt. Die Neutronenbeugungsexperimente an **4** ergaben einen Abstand  $r(\text{H}-\text{H})$  von 0.82 Å, aber Librationsbewegungen von  $\text{H}_2$  können einen zu kleinen Wert verursachen. Der durch Festkörper-NMR-Spektroskopie erhaltene Abstand  $r(\text{H}-\text{H})$  von 0.86 Å ist vermutlich der zutreffendere Wert<sup>[20]</sup>.

Vor 1984 wurden sicherlich auch schon  $\text{H}_2$ -Komplexe synthetisiert, die jedoch nicht als solche erkannt wurden. Die Protonierung eines Metallhydrids führt in den meisten Fällen zu einem  $\text{H}_2$ -Komplex, zumindest als Reaktionszwischenstufe. Häufig spaltet dieser Komplex  $\text{H}_2$  ab und reagiert zu einer stabilen Verbindung. Aresta et al.<sup>[21]</sup> postulierten 1971 die Synthese von „ $[\text{FeH}_4(\text{PR}_3)_3]$ “; sie waren offensichtlich durch eine unerwartete IR-Bande bei 2380–2400  $\text{cm}^{-1}$  verwirrt, die nach Abgabe von  $\text{H}_2$  unter Bildung von  $[\text{FeH}_2\text{L}(\text{PR}_3)_3]$  ( $\text{L} = \text{N}_2$  oder Freistelle) verschwand. Wir waren 1986 auf der Grundlage von  $T_1$ -Messungen (NMR-Spektroskopie)<sup>[22]</sup> in der Lage, diesen Komplex als  $[\text{FeH}_2(\text{H}_2)(\text{PR}_3)_3]$  zu identifizieren, ein Ergebnis, das später durch Neutronenbeugungsuntersuchungen [ $r(\text{H}-\text{H}) = 0.82(1)$  Å] bestätigt wurde<sup>[23]</sup>.

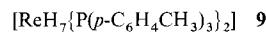
Die von uns vorgeschlagene  $T_1$ -Methode zum Nachweis von ( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>)-Komplexen<sup>[24]</sup> erweist sich häufig als hilfreich. Zwei Protonen mit kurzem H-H-Abstand (<1 Å) relaxieren sehr schnell, wobei der Dipol-Dipol(DD)-Mechanismus der dominierende Bestandteil der Relaxation ist, so daß  $T_1$  für den Spin des H<sub>2</sub>-Liganden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sehr kurz sein kann.  $T_1$  ist nicht nur eine Funktion der Komplexstruktur, sondern ist auch von der Magnetfeldstärke des Spektrometers und der Molekularbewegung (Temperatur und Lösungsmittel) abhängig. Der komplizierende Faktor Molekularbewegung kann dadurch beseitigt werden, daß man die Temperaturabhängigkeit von  $T_1$  untersucht. Vorausgesetzt das Trägheitsmoment des Moleküls ist nicht zu klein (z.B. [ReH<sub>9</sub>]<sup>2-</sup>), kann man bei einer leicht realisierbaren Temperatur, gewöhnlich zwischen -80 °C und 20 °C, einen minimalen Wert für  $T_1$ , hier als  $T_1(\text{min})$  bezeichnet, bestimmen.  $T_1(\text{min})$  verändert sich mit dem angelegten Magnetfeld, so daß die verwendete Feldstärke immer mitangegeben werden muß. Obwohl die bei einer willkürlichen Temperatur gemessenen  $T_1$ -Werte nicht miteinander vergleichbar sind, können die  $T_1(\text{min})$ -Werte sogar bei Verbindungen mit unterschiedlichen Trägheitsmomenten verglichen werden.

Die Interpretation des resultierenden  $T_1(\text{min})$ -Werts wurde mit der Zeit immer weiter verbessert. Wir behaupteten, daß in einem Diwasserstoffkomplex die Relaxation der Spins der eng beieinander plazierten H<sub>2</sub>-Protonen durch die Dipol-Dipol-Relaxation dominiert werden sollte. Wir zeigten<sup>[25]</sup>, daß die berechnete Beteiligung der Dipol-Dipol-Relaxation aller möglichen Paare von H-Liganden in einer strukturell charakterisierten Serie von Komplexen zu einer vernünftigen Übereinstimmung mit dem Experiment führte. Morris et al.<sup>[26a]</sup> wiesen darauf hin, daß bei schneller Rotation des H<sub>2</sub>-Liganden die Geschwindigkeit der Relaxation auf 25% des statischen Werts zurückgehen sollte. Unter Annahme eines frei rotierenden H<sub>2</sub>-Liganden ergibt sich eine wesentlich bessere Übereinstimmung. Da ein wesentlicher Betrag der Aktivierungsenergie für die M-(H<sub>2</sub>)-Rotation auf die Rückbindungsanteile in der M-(H<sub>2</sub>)-Bindung zurückzuführen ist, die für einen  $\eta^2$ -H<sub>2</sub>-Liganden klein sein sollten, steht eine schnelle Rotation mit dem Bindungsschema in Abbildung 1 in Einklang. Eckert et al. haben die Aktivierungsenergie für die Rotation von H<sub>2</sub> in [MH(H<sub>2</sub>)-{P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>}]BPh<sub>4</sub> durch Untersuchungen mit unelastischer Neutronenstreuung bestimmt<sup>[26b]</sup>, und diese ist tatsächlich klein. Die Aktivierungsenergie ist für den Eisenkomplex (1.82 kcal mol<sup>-1</sup>) größer als für den entsprechenden Rutheniumkomplex (1.36 kcal mol<sup>-1</sup>) – wie schon von Morris et al. auf der Basis von  $T_1$ -Messungen und aufgrund der höheren Labilität des Ru-Komplexes vorgeschlagen – obgleich Ruthenium normalerweise als stärker  $\pi$ -basisch gilt<sup>[26c]</sup>.

Der  $T_1(\text{min})$ -Wert für [ReH<sub>7</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ist kleiner als für die meisten klassischen Hydride, aber größer als für die meisten nichtklassischen. Deshalb schlugen wir vor, daß diese und ähnliche Verbindungen „might ... constitute an intermediate group“. Dies schien im Widerspruch zu der von Howard et al.<sup>[27]</sup> durch Neutronenbeugung ermittelten klassischen Heptahydridstruktur von [ReH<sub>7</sub>(dppe)] (dppe = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) zu stehen. Da der  $T_1$ -Wert für den dppe-Komplex 13% kleiner ist als für die Struktur vorausgesagt (unter der Annahme, daß es nur H-H-Dipol-Dipol-Relaxation gibt), mußte ein zusätzlicher Relaxationsbeitrag mitein-

bezogen werden. Cotton et al.<sup>[28a]</sup> schlugen mehrere Möglichkeiten vor. Halpern et al.<sup>[28b]</sup>, Bakhmutov et al.<sup>[28c]</sup> und unsere Gruppe<sup>[29a]</sup> erkannten, daß der zusätzliche Relaxationsbeitrag im wesentlichen der Metall-Wasserstoff-Dipol-Dipol-Relaxation zuzuordnen ist. Es ist nun klar, daß der M-H-Dipol-Dipol-Beitrag für die Metalle Re, Nb, V, Mn, Co und Ta, der unter der Annahme üblicher M-H-Abstände leicht berechnet werden kann, von dem beobachteten  $T_1(\text{min})$ -Wert subtrahiert werden muß, um die Daten mit denen von Hydriden anderer Metalle vergleichen zu können. Einmal auf diese Weise korrigiert, kennzeichnet ein kurzes  $T_1(\text{min})$  (<40 ms bei 250 MHz) eine nichtklassische und ein langes  $T_1(\text{min})$  (>100 ms) eine klassische Struktur eines Hydrids;  $T_1(\text{min})$ -Werte, die dazwischen liegen, sind allerdings nicht eindeutig zuzuordnen<sup>[29b]</sup>.

Howard, Koetzle et al.<sup>[30]</sup> machten eine unerwartete Beobachtung: Bei der Neutronenbeugungsuntersuchung des Hydrids **9** konnten sie ein H<sub>2</sub>-Paar mit einem bis dato bei-



spiellosen  $r(\text{H-H})$  von 1.357 Å nachweisen (Abb. 2). Dieser Abstand ist viel größer als der in den damals bekannten H<sub>2</sub>-Komplexen und unterstreicht, daß es eine Zwischengruppe zwischen klassischen Hydriden und „normalen“ H<sub>2</sub>-Komplexen gibt: H<sub>2</sub>-Komplexe mit verlängerter H-H-Bin-

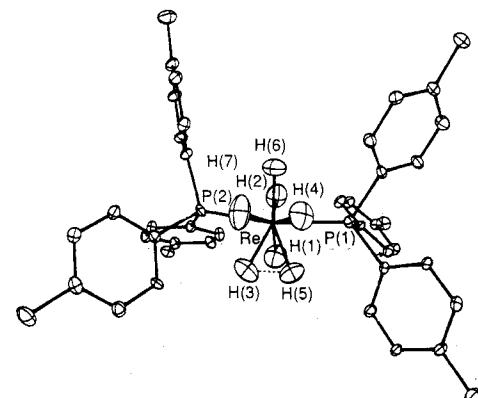
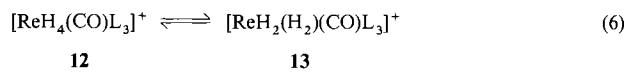
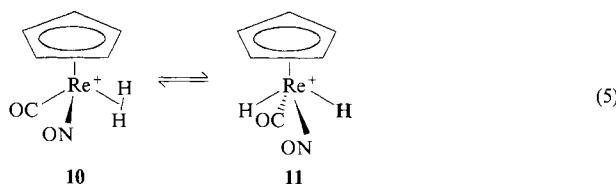


Abb. 2. Die durch Neutronenbeugungsuntersuchungen ermittelte Struktur des ersten H<sub>2</sub>-Komplexes **9** mit verlängerter H-H-Bindung. Der H<sub>3</sub>-H<sub>5</sub>-Abstand im H<sub>2</sub>-Liganden beträgt 1.357 Å. Die Blickrichtung ist annähernd entlang der Pseudo- $S_4$ -Achse des Dodekaeders. Die nicht beschrifteten Atome sind die Kohlenstoffatome der Tolylgruppen (aus Lit. [30]).

dung. Anfänglich stellte sich die Frage, ob **9** tatsächlich ein H<sub>2</sub>-Komplex ist, doch gibt es gute Hinweise dafür. Komplex **9** liegt nicht wie alle bekannten klassischen, neunfach koordinierten Polyhydridokomplexe (einschließlich [ReH<sub>7</sub>(dppe)]) als dreifach überdachtes trigonales Prisma vor, sondern bildet ein Dodekaeder, das man für achtfach koordinierte Komplexe erwarten würde (dabei zählt der Mittelpunkt des gestreckten H<sub>2</sub>-Liganden als eine Koordinationsstelle). Molekülmechanikrechnungen<sup>[31]</sup> zeigen, daß der kürzeste Abstand, auf den sich nicht gebundene Wasserstoffatome in gespannten organischen Molekülen nähern, 1.7 Å beträgt. Schließlich wird der  $T_1$ -Wert von **9** am besten interpretiert, wenn man davon ausgeht, daß der H<sub>2</sub>-Ligand schnell senkrecht zur M-(H<sub>2</sub>)-Achse rotiert, wie man das für H<sub>2</sub>-Komplexe, aber nicht für klassische Hydride erwartet. Morris

et al.<sup>[17]</sup> hielten einen Bereich von 1.1–1.6 Å als angemessen für  $r(\text{H}-\text{H})$  von gestreckten  $\text{H}_2$ -Komplexen. Daß zu **9** analoge Komplexe  $[\text{ReH}_7\text{L}_2]$  Grenzfälle sind, kam durch HF-SCF-Rechnungen von Hay et al. am Komplex mit  $\text{L} = \text{PH}_3$  zum Ausdruck. Die Berechnungen ergaben, daß die klassische Form nur  $2\text{--}4 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler als die nichtklassische sein sollte.  $\text{PH}_3$  ist ein besserer Donorligand als  $\text{PAr}_3$  ( $\text{Ar} = \text{Aryl}$ ) und sollte daher die klassische Form stabilisieren<sup>[32]</sup>.

Ein Grund dafür, daß der große H-H-Abstand im H<sub>2</sub>-Liganden von **9** so unerwartet war, liegt darin, daß die damals bekannten Hydride, die Grenzfälle zwischen dem klassischen und dem nichtklassischen Zustand darstellen (**4/5**, **10/11**, **12/13**)<sup>[33]</sup>, in Lösung als Tautomere vorliegen, einem klassischen und einem nichtklassischen, dessen H-H-Abstand jedoch nicht verlängert ist. Die Aktivierungsenergien sind mit 16 kcal mol<sup>-1</sup> für Reaktion (3), 11.2 kcal mol<sup>-1</sup> für Reaktion (5) und 11.6 kcal mol<sup>-1</sup> für Reaktion (6) groß genug, um die beiden Formen bei tiefer Temperatur NMR-spektroskopisch zu unterscheiden. Man nahm an, daß die



Aktivierungsenergie auf die Spaltung der H-H-Bindung des Liganden zurückzuführen ist. Nun scheint es weitaus wahrscheinlicher, daß die Energiebarriere die Folge der Umröntierung der schweren Liganden ist und daß die Hydridoliganden in den klassischen Formen nicht *cis* zueinander stehen, wie es in Gleichung (5) für **10** → **11** gezeigt ist. Diese Darstellung steht ebenso im Einklang mit der Abwesenheit eines kinetischen Isotopeneffekts für Reaktion (3)<sup>[34a]</sup> und Morokumas RHF-Rechnungen<sup>[34b]</sup> zur oxidativen Addition von H<sub>2</sub> an das Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Komplexfragment. Dort beträgt der H-H-Abstand im Übergangszustand nur 0.77 Å, der P-Pt-P-Winkel verkleinert sich von 180° auf 130°.

Verändern sich die Positionen der schweren Liganden wenig oder gar nicht, kann die Einstellung des Tautomerengleichgewichts zwischen der klassischen und nichtklassischen Form auf der NMR-Zeitskala sehr schnell sein, wodurch die Interpretation physikalischer Untersuchungen und die Charakterisierung der Verbindungen komplizierter werden. In solchen Fällen sollten die Kopplungskonstanten  $J(H,D)$  und  $J(H,P)$  Temperatur- und eventuell Lösungsmittel-abhängig sein. Bei  $trans$ -[Os(H<sub>2</sub>)H(depe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (depe = Et<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PEt<sub>2</sub>) ist dies der Fall, so daß die Einstellung des Gleichgewichts schnell sein sollte<sup>[35a]</sup>.

Wie wichtig die Positionen der Schweratome sind, zeigt die Festkörperchemie des von Bianchini et al. synthetisierten Komplexes  $[\text{Co}(\text{PPh}_3)(\text{N}_2)]^+$ , bei dem im Kristall der  $\text{N}_2$ -Ligand reversibel gegen  $\text{H}_2$  ausgetauscht werden kann<sup>[36]</sup>. Dabei können, in Abhängigkeit vom Gegenion, allerdings zwei isomere Komplexe gebildet werden, der klassische und der nichtklassische. Wie durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt

werden konnte, entsteht mit  $\text{BPh}_4^-$  als Gegenion das klassische Dihydrid, wobei die Umgebung des Co-Atoms erheblich umstrukturiert werden muß. Diese Umstrukturierung wird vermutlich durch Packungseffekte in diesem Salz begünstigt. Wird  $\text{PF}_6^-$  dagegen als Gegenion verwendet, bildet sich der nichtklassische  $\text{H}_2$ -Komplex. In Lösung liegt stets, unabhängig vom Gegenion, der  $\text{H}_2$ -Komplex vor<sup>[36]</sup>.

Mehrere H<sub>2</sub>-Komplexe mit vergrößertem H-H-Abstand sind heute bekannt (Tabelle 1). Ihre Eigenschaften liegen zwischen denen von H<sub>2</sub>-Komplexen mit üblichem H-H-Abstand und denen klassischer Hydride. So spaltet sich zum Beispiel aus [ReH<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>)L<sub>2</sub>] 9 (L = P(*p*-tolyl)<sub>3</sub>) beim Erwärmen auf etwa 60 °C H<sub>2</sub> ab, während sich das klassische Hydrid [ReH<sub>7</sub>L<sub>2</sub>] (L<sub>2</sub> = dppe) auch bei Temperaturen > 120 °C nicht zersetzt. H<sub>2</sub>-Komplexe mit nicht verlängertem H-H-Abstand tendieren dazu, bei weitaus tieferer Temperatur H<sub>2</sub> abzuspalten, wobei bis jetzt der entsprechende H<sub>2</sub>-Komplex ohne verlängerte H-H-Bindung der [ReH<sub>7</sub>L<sub>2</sub>]-Serie nicht hergestellt werden konnte, so daß ein direkter Vergleich nicht möglich ist. Anders als H<sub>2</sub>-Komplexe ohne verlängerte H-H-Bindung, deren  $pK_a$ -Wert nicht größer als 15 sein sollte, ist zur Deprotonierung von [Re(H<sub>2</sub>)<sub>5</sub>L<sub>2</sub>] (L = PPh<sub>3</sub>), einem H<sub>2</sub>-Komplex mit verlängerter H-H-Bindung, eine sehr starke Base wie *n*BuLi erforderlich<sup>[32]</sup>.

Tabelle 1. Diwasserstoffkomplexe mit verlängertem H-H-Abstand im H<sub>2</sub>-Liganden.

Komplex	H-H [Å]	Methode [a]	${}^1J(\text{H},\text{D})$	Lit.
$[\text{Re}(\text{H}_2)\text{H}_5\{\text{P}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_2]$	1.357	NB	—	[30]
	1.35	$T_1$	—	[37b]
$[\text{Re}(\text{H}_2)\text{H}_5\{\text{P}(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$	1.24	$T_1$	—	[37b]
	1.42	$T_1$	—	[37b]
$[\text{Os}(\text{en})_2(\text{H}_2)(\text{OAc})]^+$	1.34	NB	1.6	[38a]
$[\text{Os}(\text{en})_2(\text{H}_2)(\text{Br})]^+$	—	—	2.3	[38a]
$[\text{Os}(\text{en})_2(\text{H}_2)(\text{Cl})]^+$	—	—	7.2	[38a]
$[\text{Os}(\text{en})_2(\text{H}_2)(\text{MeCN})]^{2+}$	—	—	17.9	[38a]
$\text{Ni}(\text{H}_2)$	1.41	[b]	—	[38b]

[a] Verwendete Methode zur Bestimmung des H-H-Abstands. NB = Neutronenbeugung,  $T_1$  (NMR-Spektroskopie). [b] Durch GDM-CI-Rechnungen bestimmter theoretischer Wert.

Bei  $H_2$ -Komplexen ohne vergrößertem H-H-Abstand verändern sich die  $T_1(\text{min})$ - oder  ${}^1J(\text{H},\text{D})$ -Werte kaum, wenn sich die elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums durch einen Wechsel der Liganden ändern. Ein Austausch von  $L = \text{PMe}_2\text{Ph}$  gegen  $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CEt}$  und schließlich gegen CO in  $[\text{RuH}(\text{H}_2)\text{L}(\text{triphos})]^+$  (triphos =  $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ ) hat beispielsweise nur geringe Auswirkungen auf diese Parameter<sup>[37a]</sup>.  $H_2$ -Komplexe mit verlängerter H-H-Bindung reagieren weitaus empfindlicher auf elektronische Effekte. So ändert sich der  $T_1(\text{min})$ -Wert in den Komplexen  $[\text{Re}(\text{H}_2)\text{H}_5\{\text{P}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  mit den Donor/Acceptor-Eigenschaften von X dergestalt, daß die stärkste Donorgruppe OMe zu einer Verlängerung von  $r(\text{H} \cdots \text{H})$  auf 1.42 Å und die stärkste Acceptorgruppe  $\text{CF}_3$  zu einer Verkürzung auf 1.24 Å führt<sup>[37b]</sup>.

Eine Reihe bemerkenswerter H<sub>2</sub>-Komplexe mit vergrößertem H-H-Abstand wurde von Taube et al. hergestellt<sup>[38a]</sup>. Bei den Komplexen [Os(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)(X)]<sup>n+</sup> ändert sich der <sup>1</sup>J(H,D)-Wert beträchtlich: Für den Komplex mit X = OAc, n = 1 [r(H-H) = 1.34 Å, durch Neutronenbeugung be-

stimmt] beträgt  $^1J(\text{H},\text{D}) = 1.6 \text{ Hz}$ ; für denjenigen mit  $\text{X} = \text{MeCN}$ ,  $n = 2$  dagegen  $17.9 \text{ Hz}$ . Der  $J(\text{H},\text{D})$ -Wert von  $1.6 \text{ Hz}$  ist viel kleiner als der für  $\text{H}_2$ -Komplexe mit nicht verlängerter H-H-Bindung ( $12\text{--}34 \text{ Hz}$ ), die Kopplungskonstante für den Acetonitrilkomplex dagegen liegt im normalen Bereich. Nun sollte ermittelt werden, wie sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften des  $\text{H}_2$ -Liganden mit dem  $r(\text{H-H})$ -Abstand verändern.

Eine nützliche Übersicht über theoretische Arbeiten wurde von Burdett, Eisenstein et al. veröffentlicht<sup>[39]</sup>. Aus den theoretischen Studien von Siegbahn et al.<sup>[38b]</sup> geht hervor, daß die Bindungsenergie von  $[\text{Ni}(\text{H}_2)]$  mit einem  $\text{H} \cdots \text{H}$ -Abstand von  $1.41 \text{ \AA}$   $9.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , bezogen auf Ni und  $\text{H}_2$ , beträgt. Abbildung 3 zeigt, wie sich nach Kolos und Wolniewicz<sup>[38c,d]</sup> die H-H-Bindungsenergie, ausgehend von zwei freien H-Atomen, mit dem Abstand ändert. Ein überraschend großer Anteil der H-H-Bindungsenergie bleibt bei großen Abständen erhalten (z.B. etwa 50 % bei  $1.35 \text{ \AA}$ ); dies ist an der relativ langsam ansteigenden Kurve in Abbildung 3 zu erkennen.

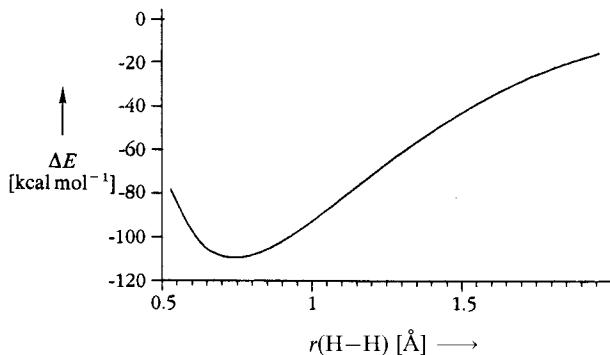
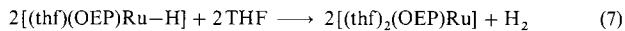


Abb. 3. Potentialkurve für zwei isolierte H-Atome entsprechend den Berechnungen von Kolos und Wolniewicz (aus Lit. [38c,d]).

Starke  $\text{H} \cdots \text{H}$ -Wechselwirkungen sind vermutlich an der Austauschkopplung beteiligt. Für Heinekey et al.<sup>[40a]</sup> war es sehr überraschend, daß im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Cp}^*\text{IrLH}_3]^+$  die Signale für hydridische H-Atome sehr stark temperaturabhängige Signale zweiter Ordnung zeigen. Versuche, diese in der üblichen Weise zu analysieren, führten zu scheinbaren  $\text{H},\text{H}'$ -Kopplungskonstanten, die ungewöhnlich groß und außerordentlich temperaturabhängig waren. So änderte sich zum Beispiel  $J_{\text{app}}$  für den Ir-Komplex mit  $\text{L} = \text{AsPh}_3$  von  $376 \text{ Hz}$  bei  $176 \text{ K}$  auf  $570 \text{ Hz}$  bei  $189 \text{ K}$ . Eine Neutronenbeugungsuntersuchung zeigte, daß alle  $\text{H} \cdots \text{H}$ -Abstände  $> 1.67(1) \text{ \AA}$  sind und somit im wesentlichen nicht-bindenden Charakter haben<sup>[40b]</sup>. Heinekey, Zilm et al.<sup>[40b]</sup> und Weitekamp et al.<sup>[40c]</sup> schlugen vor, daß der Effekt auf eine abnormale Bewegung der  $\text{MH}_3$ -Einheit zurückzuführen ist, bei der sich die Atome H und  $\text{H}'$  ungewöhnlich nahe kommen. Diese Austauschprozesse wurden Rotationstunneleffekten bei einem  $\text{H}_2$ -Komplex zugeschrieben<sup>[40d]</sup>. Die Beobachtung, daß sich der Effekt für den deuterierten Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Li}(\text{D})(\text{D})]^+$  abschwächt, ist in Einklang mit quantenmechanischen Austauscheffekten, weil die H- und D-Kerne keine identischen Teilchen sind. Diese Effekte können sehr groß sein. So kann zum Beispiel  $J_{\text{app}}$  für den Komplex mit  $\text{L} = \text{CO}$   $20\,000 \text{ Hz}$  erreichen<sup>[40e]</sup>. Die notwendige Nähe zwischen den Atomen H und  $\text{H}'$  kann begünstigt werden,

wenn ein Komplex vom Typ  $[\text{Cp}^*\text{IrLH}(\text{H}_2)]^+$  energetisch nicht zu weit vom Grundzustand entfernt ist. Eine andere Art von anziehender Wechselwirkung beobachteten Eisenstein et al. zwischen einem terminalen an das Eisenatom gebundenen Hydridoliganden und dem Diwasserstoffliganden in  $[\text{FeH}_2(\text{H}_2)(\text{PET}_2\text{Ph})_3]$ . Hier resultiert die Anziehung hauptsächlich aus der Elektronenübertragung vom M-H( $\sigma$ )-ins H-H( $\sigma^*$ )-Molekülorbital, die man für die Anordnung des  $\text{H}_2$ -Liganden verantwortlich macht und von der man dachte, daß sie zu der Aktivierungsenergie für die Rotation des  $\text{H}_2$ -Liganden beiträgt<sup>[23]</sup>.

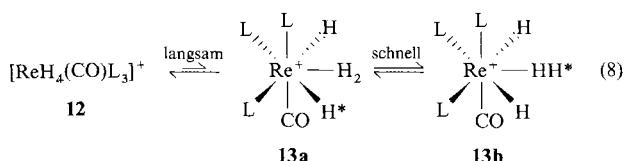
Im isolierbaren Komplex  $[\text{L}(\text{OEP})\text{Ru}(\text{H}_2)\text{Ru}(\text{OEP})\text{L}]$  ( $\text{L} = 1\text{-tert-Butyl-5-phenylimidazol}$ , OEP = Octaethylporphyrin;  $J(\text{H},\text{D}) = 15 \text{ Hz}$ ) überbrückt vermutlich ein  $\text{H}_2$ -Ligand zwei Metallocporphyringruppen<sup>[41]</sup>. Eine solche Spezies kann auch an der Reaktion (7) beteiligt sein, in der zwei Monohydridokomplexe  $\text{H}_2$  eliminieren.



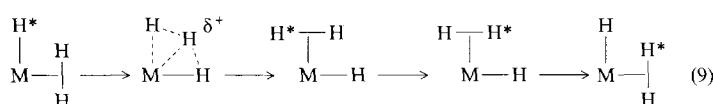
Polyhydride sind eine reiche Quelle für Diwasserstoff-Komplexe; Lin und Hall<sup>[42a]</sup> haben an diesen Verbindungen MP2-Rechnungen durchgeführt. Diese ergaben, daß für  $[\text{MH}_6\text{L}_2]^+$ ,  $[\text{MH}_7\text{L}_2]$  und  $[\text{RuH}_6\text{L}_2]$  die nichtklassische Form, während für  $[\text{WH}_4\text{L}_4]$ ,  $[\text{ReH}_5\text{L}_3]$ ,  $[\text{ReH}_4\text{L}_4]^+$ ,  $[\text{MoH}_4\text{L}_4]$  und  $[\text{OsH}_5\text{L}_3]$  ( $\text{L} = \text{PH}_3$ ;  $\text{M} = \text{Rh, Ir}$ ) die klassische Form begünstigt ist. Heptahydride sind bislang nicht bekannt, jedoch ein interessantes Synthesenziele. Die Untersuchungen an Cyclopentadienylpolyhydridokomplexen zeigen<sup>[42b]</sup>, daß Cp als starker Donorligand die Bildung klassischer Hydride begünstigt. Nur für das unbekannte  $[\text{CpRh}(\text{CO})\text{H}_3]^+$  (ähnlich dem oben erwähnten System von Heinekey) war ein  $\text{H}_2$ -Komplex das stabilste Tautomer. Trispyrazolylborat als weniger starker Donorligand könnte für die Bildung nichtklassischer Strukturen besser geeignet sein, wie etwa der von Philipsborn und Venanzi et al. synthetisierte Komplex  $[\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}\text{Rh}(\text{H}_2)\text{H}_2]$  ( $\text{Me}_2\text{pz} = \text{Dimethylpyrazolyl}$ ,  $T_1(\text{min}) = 42 \text{ ms}$  bei  $400 \text{ MHz}$ )<sup>[43]</sup>.

Burdett et al.<sup>[44]</sup> wiesen darauf hin, daß Polyhydridokomplexe mit  $\text{H}_3$ - oder  $\text{H}_n$ -Liganden existieren könnten, doch wurde bis jetzt kein solcher Komplex nachgewiesen. Es ist ein schwieriges Problem, mit Sicherheit zwischen einem  $\text{H}_3$ -Komplex im Grundzustand und den möglichen tautomeren Formen, wie  $\text{MH}(\text{H}_2)$  und  $\text{MH}_3$ , unterscheiden zu können. Schon 1961 schlügten Lipscomb et al.<sup>[45a]</sup> vor, daß die drei *endo*-Wasserstoffatome in  $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$  in Form eines gleichseitigen Dreiecks mit kurzen H-H-Abständen angeordnet sein könnten. Eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[45b]</sup>, NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung und im Festkörper sowie theoretische Untersuchungen<sup>[46]</sup> weisen jedoch darauf hin, daß alle H-H-Abstände völlig nichtbindend sind ( $r(\text{H-H}) > 1.7 \text{ \AA}$ ) und die Struktureinheiten mit den *endo*-H-Atomen aus zwei BHB-Brücken und einer terminalen BH-Einheit bestehen.

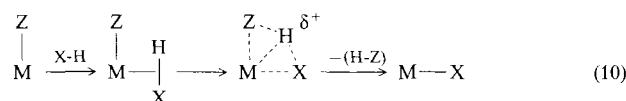
Wir fanden Hinweise darauf, daß bei der einfachen Reaktion eines nichtklassischen Polyhydrids, dem fluktuierenden Protonenaustausch zwischen  $\text{M}(\text{H}_2)$ - und  $\text{M-H}$ -Positionen<sup>[33c]</sup>, ein  $\text{H}_3$ -Komplex intermediär gebildet wird. Das stark fluktuierende, klassische Hydrid **12** ( $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ ) steht in einem langsamem Gleichgewicht mit den nichtklassischen Tautomeren **13** [Gl. (8)]. Dabei ist die Aktivierungsenergie für den H-Austausch zwischen einem termina-



len Hydrido- und dem  $\text{H}_2$ -Liganden in 13 (13a → 13b) wesentlich größer ( $1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) als die für den Austausch zwischen den beiden Tautomeren 12 und 13. Somit läuft der Austausch in 13 nicht über das klassische Isomer 12: Wenn der H-Austausch bezüglich des H-H-Liganden nicht nach dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus abläuft, muß ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus vorliegen. Nachdem andere assoziative Reaktionswege ausgeschlossen worden waren, konnte nur noch ein Mechanismus, bei dem sich ein terminaler Hydridoligand dem  $\text{H}_2$ -Liganden nähert und ein Übergangszustand oder eine Zwischenstufe mit  $\text{H}_3$ -Ligand resultiert [Gl. (9)], vorliegen. Beim klassischen Iso-



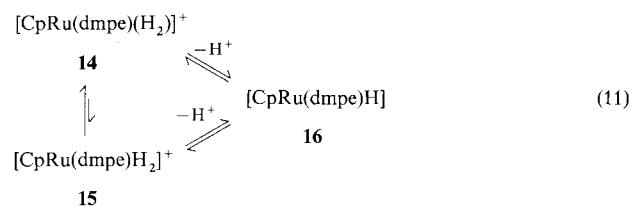
mer konnte eine Dekoaleszenz der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei tiefer Temperatur nicht beobachtet werden, woraus wir schließen, daß die Aktivierungsenergie für einen Positionswechsel auch niedriger ist als die für einen Austausch zwischen den beiden Tautomeren. Wenn das tatsächlich der Fall ist, dann ist der wahrscheinlichste Austauschprozeß für ein klassisches Isomer derjenige, in dem die terminalen Hydridoliganden nicht zum  $\text{H}_2$ -Liganden assoziieren. Theoretische Arbeiten<sup>[47]</sup> zum verwandten Komplex  $[\text{Fe}(\text{H}_2)\text{H}(\text{PH}_3)_4]^+$  stützen die Vorstellung von einem offenen, Allyl-artigen  $\eta^3\text{-H}_3$ -Komplex als Übergangszustand für den Fluktionsprozeß in 13. Obwohl  $\text{H}_3^+$  cyclisch ist, wird die Rückbindung zum Metallatom bei der Koordination dazu führen, daß wenigstens eine H-H-Bindung des Dreirings gespalten wird. Eine plausible Erklärung<sup>[24]</sup> für einen Übergangszustand mit offener  $\text{H}_3$ -Einheit ist die Übertragung eines Protons eines  $\text{H}_2$ -Komplexes auf ein hydridisches H-Atom einer terminalen M-H-Gruppe. Dieser Fluktionsprozeß ist auch das einfachste Beispiel für eine  $\sigma$ -Metathesereaktion [Gl. (10)], für die der gezeigte Vierzentren-Übergangszustand weitgehend akzeptiert wurde. Die Rheniumchemie legt nahe, daß der  $\sigma$ -Komplex in Gleichung (10) ( $\text{M} = \text{Re}$ ) eine wahrscheinliche Vorstufe des Übergangszustands der Reaktion  $12 \rightleftharpoons 13$  ist.



Eine sehr einfache Reaktion von Diwasserstoffkomplexen ist die Abspaltung von  $\text{H}_2$ . Durch diese Abspaltung entsteht eine 2e-Lücke am Metallzentrum, die durch einen anderen Liganden, etwa ein Substrat für eine katalytische Reaktion, besetzt werden kann. Die Komplexe  $[\text{MH}_4\text{L}_3]$  ( $\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$ ; L = tertiäres Phosphan) haben zwar alle die gleiche Stöchiometrie, aber die Fe- und Ru-Komplexe sind weitaus labi-

ler und für eine Vielzahl von Reaktionen, einschließlich der Alkanaktivierung, katalytisch wirksamer. Die  $T_1$ -Daten ließen vermuten, daß die Fe- und Ru-Komplexe einen  $\text{H}_2$ -Liganden enthalten, während der Os-Komplex ein klassisches Hydrid ist<sup>[22]</sup>; dies bestätigen Neutronenbeugungsuntersuchungen an den Fe- und Os-Komplexen<sup>[23]</sup>. Einige  $\text{H}_2$ -Komplexe sind derart labil, daß ein beträchtlicher  $\text{H}_2$ -Druck notwendig ist, um sie in vernünftigen Mengen herzustellen. Ein gutes Beispiel dafür ist das Cr-Analogon von 4, das unter einem Druck von 60 atm  $\text{H}_2$  IR- und NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Wird die Magnetisierung, die dem  $\text{Cr}(\text{H}_2)$ -Signal zuzuordnen ist, einmal invertiert, so wird die ursprüngliche Magnetisierung nach einer biexponentiellen Funktion zurücklangt. Dem schnelleren Prozeß, der in diese Funktion eingeht, ist ein kurzer  $T_1(\text{min})$ -Wert von 10 ms zuzuordnen, der langsamere ist eine Folge des langsamen Austauschs mit freiem  $\text{H}_2$  in Lösung; die aus den Daten gewonnene Aktivierungsenergie für die Abspaltung von  $\text{H}_2$  beträgt  $12.7(\pm 1) \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[48]</sup>.  $[\text{RuH}(\text{H}_2)\{\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3)_3\}]^+$  ist eine Katalysatorvorstufe für die Hydrierung von Alkinen, aus der anfänglich  $\text{H}_2$  abgespalten wird<sup>[49]</sup>.

Die heterolytische Spaltung des koordinierten  $\text{H}_2$ -Liganden unter Bildung eines Metallhydrids und eines Protons ist eine wichtige Reaktion bei  $\text{H}_2$ -Komplexen. Der  $\text{H}_2$ -Ligand in  $[\text{IrH}(\text{H}_2)(\text{bq})(\text{PPh}_3)_2]^+$  ( $\text{bq} = 7,8\text{-Benzochinolinato}$ ) zum Beispiel ist kinetisch acider als die Ir-H-Gruppe, obwohl beide den gleichen  $\text{p}K_a$ -Wert haben müssen<sup>[44]</sup>. Heinekey et al. haben ein interessantes Gleichgewicht beschrieben, in dem sich 14 und 15 nur langsam ineinander umwandeln<sup>[50a]</sup>. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite des Diwasserstoffkomplexes 14 [Gl. (11)], der einen  $\text{p}K_a$ -Wert von 17.5 in Acetonitril hat. In einem solchen Fall muß die abgereicherte Verbindung, vom thermodynamischen Standpunkt aus, die acidere sein, da beide Tautomere die gleiche konjugierte Base haben.



Obwohl der Diwasserstoffkomplex 14 thermodynamisch die schwächere Säure ist, kann nur er die konjugierte Base 16 mit merklicher Geschwindigkeit protonieren (durch Sättigungs-transfer NMR-spektroskopisch untersucht)<sup>[49]</sup>. Die gleichen Daten zeigen auch, daß der terminale Hydridoligand in 16, eher als das Metallatom, kinetisch bevorzugt protoniert wird. Auf ähnliche Weise bildet sich  $[\text{CpRu}(\text{H}_2)(\text{PPh}_3)_2]^+$  bei der Protonierung des neutralen Hydrids; beim Erwärmen lagert sich der Komplex allerdings irreversibel in das klassische Isomer um<sup>[50a]</sup>.

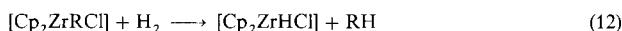
Morris et al. haben die Auswirkungen, die der Rest R des Phosphanliganden auf das tautomere Gleichgewicht und den  $\text{p}K_a$ -Wert in  $[\text{CpRuH}_2(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)]^+$  hat, untersucht. Von  $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$  zu  $\text{R} = \text{Me}$  ändert sich der  $\text{p}K_a$ -Wert von 4.5 auf 10. Dies ist eine beträchtliche Verschiebung, die gut mit dem Oxidationspotential von  $[\text{CpRuH}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)]$ , das sich leichter oxidieren läßt, und mit

der Lage des tautomeren Gleichgewichts, das sich zu Gunsten des klassischen Isomers verschiebt, korreliert<sup>[135b]</sup>. Ein Angriff von D<sup>+</sup> auf das Metallatom in [Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>] sollte zu dem klassischen Komplex [Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>D]<sup>+</sup> führen. Der Deuteridoligand sollte zwischen den beiden Hydridoliganden positioniert sein, da dort das freie Elektronenpaar am Metallatom lokalisiert ist. Daß jedoch ein Isomerengemisch entsteht, erklärten Parkin und Bercaw durch die Deuterierung einer M-H-Gruppe, die als Zwischenstufe zu einem schnell rotierenden  $\eta^2$ -HD-Komplex führt. Danach wird der  $\eta^2$ -HD-Ligand irreversibel oxidativ addiert<sup>[150b]</sup>.

Heinekey et al.<sup>[151]</sup> und Morris et al.<sup>[152]</sup> haben gezeigt, daß sich die thermodynamische Acidität von freiem H<sub>2</sub> (pK<sub>a</sub> ≈ 35)<sup>[153]</sup> drastisch erhöhen kann, wenn es in Form eines  $\sigma$ -Komplexes gebunden ist. Der pK<sub>a</sub>-Wert dieser  $\sigma$ -Komplexe liegt im Bereich von ca. 10 bis –2 (bezogen auf Wasser)<sup>[154]</sup>. Die Aciditätserhöhung ist vergleichbar<sup>[155]</sup> mit der bei der Bildung des Radikalkations XH<sup>+</sup> und übersteigt bei weitem diejenige bei der Bindung von XH an ein Metallatom über das einsame Elektronenpaar an X. So steigt der pK-Wert bei der Komplexierung von H<sub>2</sub>O, wobei üblicherweise das freie Elektronenpaar am O-Atom an ein divalentes Metall-Kation bindet, normalerweise um lediglich ca. 6 pK-Einheiten. Morris<sup>[156]</sup> hat gezeigt, wie die Acidität von [L<sub>n</sub>M(H<sub>2</sub>)]-Komplexen aus der  $\pi$ -Donorfähigkeit des L<sub>n</sub>M-Komplexfragments abgeschätzt werden kann. Die  $\pi$ -Donorfähigkeit wiederum kann aus Levers<sup>[157]</sup> elektrochemischen Parametern für die L<sub>n</sub>M-Gruppe abgeschätzt werden.

Bei Komplexen mit stärkeren M-H<sub>2</sub>-Bindungen, beispielsweise H<sub>2</sub>-Komplexen mit verlängertem H-H-Abstand, nimmt die Säurestärke von H<sub>2</sub> meist ab. Für d<sup>0</sup>-Komplexe ist dagegen eine hohe Acidität zu erwarten, da keine Rückbindung vorhanden ist, und die M-H<sub>2</sub>-Bindungsstärke deshalb gering ist. Bis heute wurde noch kein d<sup>0</sup>-H<sub>2</sub>-Komplex isoliert; aufgrund des NMR-Spektrums konnte jedoch auf einen labilen Komplex zwischen Cp<sub>2</sub>\*Eu und H<sub>2</sub> geschlossen werden<sup>[158]</sup>. Das führt zu dem offensichtlichen Paradoxon, daß die Aktivierung des Liganden groß ist, wenn er schwach gebunden ist.

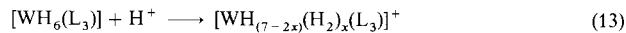
Die Hydrogenolyse von d<sup>0</sup>-Alkylkomplexen erfolgt normalerweise schnell, wie etwa die  $\sigma$ -Metathesereaktion (12),



R = Alkyl. Eine oxidative Addition ist bei einem d<sup>0</sup>-System nicht möglich, jedoch die Bildung eines H<sub>2</sub>-Komplexes. Die Säurestärke des gebundenen H<sub>2</sub>-Liganden sollte ausreichen, um die Alkylgruppe, die stark basisch ist, zu protonieren. Ein Mechanismus mit einem H<sub>2</sub>-Komplex als Zwischenstufe würde den inversen Isotopeneffekt  $k_{\text{H}_2}/k_{\text{D}_2}$  von 0.85 bei der Hydrogenolyse des Alkylliganden in [Cp<sub>2</sub>\*Zr(CH<sub>2</sub>tBu)-Cl]<sup>[159]</sup> erklären. Dabei müßte ein vorgelagertes Gleichgewicht, in dem H<sub>2</sub> oder D<sub>2</sub> koordiniert werden, wobei die Koordination von D<sub>2</sub> begünstigt wäre, vorliegen, was bei H<sub>2</sub>-Komplexen der Fall sein kann<sup>[60]</sup>.

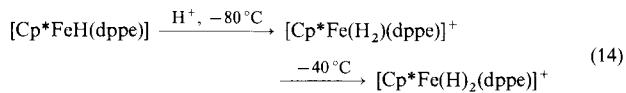
Die meisten H<sub>2</sub>-Komplexe haben d<sup>6</sup>-Konfiguration und sind oktaedrisch, aber d<sup>8</sup>-, d<sup>4</sup>- und d<sup>2</sup>-Komplexe wie [Co(H<sub>2</sub>)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup><sup>[61]</sup>, [ReH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)(CO)-(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und [Re(H<sub>2</sub>)H<sub>5</sub>{P(aryl)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]<sup>+</sup> sind bekannt. Ein d<sup>0</sup>-Polyhydridokomplex hat keine freien Elektronenpaare am Metallzentrum, so daß die M-H-Bindung protoniert wird. Bei –80 °C beobachten wir, daß das klassische Hy-

drid [WH<sub>6</sub>(L<sub>3</sub>)] (L<sub>3</sub> = PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, T<sub>1</sub>(min) bei 250 MHz = 103 ms) in Lösung reversibel unter Bildung von „[WH<sub>7</sub>(L<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>“ protoniert wird, das beim Erwärmen auf –20 °C nur H<sub>2</sub> abspaltet. Das Produkt, [WH<sub>7-2x</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(L<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, hat einen kurzen T<sub>1</sub>(min)-Wert von 21 ms [Gl. (13)].



Ein Komplex mit x = 0 würde die zulässige Oxidationsstufe des W-Atoms überschreiten, x = 1 ist unwahrscheinlich, da ein d<sup>0</sup>-Komplex keine Rückbindung aufweist und somit die Bildung eines stabilen H<sub>2</sub>-Komplexes nicht zu erwarten ist, so daß Komplexe mit x = 2 oder vielleicht 3 am wahrscheinlichsten sind<sup>[62]</sup>.

Eine direkte Protonierung der M-H-Einheit liegt auch bei dem von Lapinte et al. untersuchten d<sup>6</sup>-Komplex [Cp<sup>\*</sup>FeH(dppe)] vor. Bei –80 °C entsteht durch Protonierung der Diwasserstoffkomplex (T<sub>1</sub>(min) bei 300 MHz = 7 ms), bei –40 °C jedoch lagert sich dieser Komplex irreversibel in das klassische Tautomer um (T<sub>1</sub>(min) bei 300 MHz = 175 ms) [Gl. (14)]<sup>[63]</sup>.

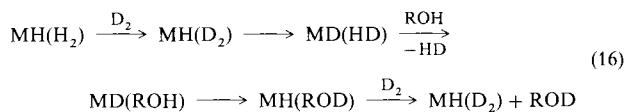


Eine Reaktion, bei der formal eine heterolytische Spaltung von Diwasserstoff stattfindet, ist der D<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>-Isotopenaustausch [Gl. (15)]. Dieser scheint sehr effizient bei Komplexen



mit M-(H<sub>2</sub>)-, beispielsweise [Ru(H<sub>2</sub>)(OEP)(thf)]<sup>[64]</sup>, oder mit *cis*-MH(H<sub>2</sub>)-Anordnung wie in [IrH(H<sub>2</sub>)(bq)-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup><sup>[65]</sup> zu sein; die klassischen Hydride sind dagegen inaktiv. Im Falle des Rutheniumkomplexes scheint das Metallatom den Diwasserstoffliganden genügend acide zu machen, so daß er direkt mit den Protonen in Lösung austauschen kann.

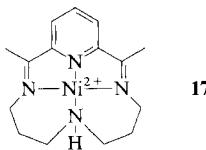
Den Mechanismus, der für die Reaktion des Iridiumkomplexes vorgeschlagen wurde, zeigt Gleichung (16). Die Rolle



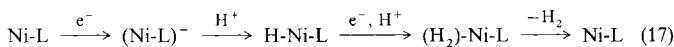
des H<sub>2</sub>-Liganden besteht offensichtlich einfach darin, zu dissoziieren, damit D<sub>2</sub> an das Metallzentrum gebunden werden kann. Ist D<sub>2</sub> koordiniert, führt ein Fluktuationsprozeß zur Deuterierung der terminalen Position. Nachfolgende Bindung des protischen Lösungsmittels führt dann zum Austausch zwischen dem terminalen Deuteridoliganden und dem gebundenen Lösungsmittel. Man fand, daß sterisch weniger anspruchsvolle Lösungsmittel wie Methanol stärker binden und eine im Vergleich zu sterisch anspruchsvolleren Lösungsmitteln wie *tert*-Butylalkohol geringere katalytische Aktivität zeigen; die sterischen Tendenzen vermutlich dazu, um die Koordination ans Metallatom zu konkurrieren, so daß D<sub>2</sub> nicht gebunden wird.

Eine reversible elektrochemische Ein-Elektronen-Oxidation wurde bei [Os(H<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup><sup>[66a]</sup> und [Re(H<sub>2</sub>)Cl-

$(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ <sup>[66b]</sup> beobachtet; die Komplexe zersetzen sich jedoch bei der Oxidation. Die Reduktion von Protonen, bei der  $\text{H}_2$  entsteht, wurde in Verbindung mit dem nickelhaltigen Enzym Hydrogenase untersucht<sup>[67a]</sup>. Die elektrochemische Reduktion einer Reihe von  $\text{Ni}^{II}$ -Vorstufen wie **17** in protischem Medium führt zur Entwicklung von  $\text{H}_2$ <sup>[67b]</sup>. Da die



Reaktion bezüglich Nickel erster Ordnung ist, scheinen die beiden Elektronentransfer- und Protonierungsschritte an einem einzelnen Metallzentrum abzulaufen. Ein  $\text{Ni}^{II}(\text{H}_2)$ -Komplex als unmittelbare Vorstufe, aus der  $\text{H}_2$  abgespalten wird, scheint die vernünftigste Erklärung für diese Reaktion zu sein [Gl. (17)]<sup>[67b]</sup>. Wenn dies für die entsprechende



Reaktion des Enzyms Hydrogenase gelten würde, könnten  $\sigma$ -Komplexe für biologische Prozesse von Bedeutung sein.

### 3. Alkankomplexe und agostische C-H-M-Komplexe

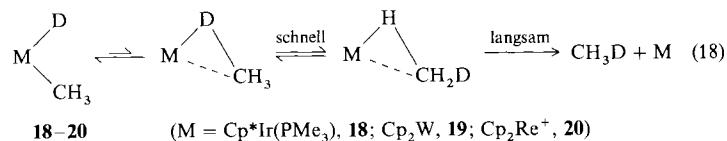
Koordinierte C-H-Bindungen in  $\sigma$ -Komplexen sind in der Regel schwächer an das Metallatom gebunden als H<sub>2</sub> in den entsprechenden H<sub>2</sub>-Komplexen. Möglicherweise deshalb, weil die C-H-Bindung etwas schwächer basisch und stärker gehindert ist als die H-H-Bindung in Diwasserstoffkomplexen. Es gibt eine ganze Reihe isolierbarer H<sub>2</sub>-Komplexe, aber bislang keine Analoga mit koordiniertem Methan oder anderen Alkanen. Voraussetzung für isolierbare C-H-M-Komplexe ist, daß die C-H-Bindung Teil eines Liganden L ist, der schon fest an das Metallatom gebunden ist. In einem solchen Fall begünstigt der Chelateffekt die Bindungsbildung.

Der erste Hinweis auf einen Methankomplex<sup>[12]</sup> erhielt man bei Untersuchungen an photochemisch erzeugten  $M(CO)_5$ -Komplexfragmenten ( $M = Cr, Mo, W$ ) in einer Alkan oder Alkan/Edelgasmatrix bei tiefer Temperatur. Anfangs wurden  $H_2$ -Komplexe bei Experimenten an sehr ähnlichen Komplexfragmenten in  $H_2$ -Matrices nachgewiesen<sup>[68]</sup>.

Alkankomplexe scheinen ebenfalls als Reaktionszwischenstufen aufzutreten. Moore, Bergman et al.<sup>[69a]</sup> wiesen beispielsweise  $[\text{CpRh}(\text{CO})(\text{H}-\text{CH}_2\text{tBu})]$  als Zwischenstufe in der Gasphasenphotolyse von  $[\text{CpRh}(\text{CO})_2]$  in Gegenwart von  $\text{CMe}_4$  nach. Die Bindungsenergie der Rh-Alkan-Bindung beträgt mindestens  $5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , und zur Weiterreaktion zu  $[\text{CpRh}(\text{CO})(\text{H})(\text{CH}_2\text{tBu})]$  muß die Aktivierungsenergie von ca.  $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  bei  $-100^\circ\text{C}$  aufgebracht werden. Andere Untersuchungen<sup>[69b]</sup> ergaben, daß kurzlebige Alkan- und auch ähnliche Komplexe Metall-Alkan-Bindungsenergien im Bereich von  $7-11 \text{ kcal mol}^{-1}$  aufweisen.

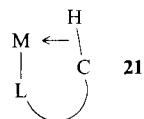
sen, obwohl bei koordiniertem  $\text{CH}_3\text{F}$  eine Bindung zum F-Atom wahrscheinlicher erscheint als eine zur C-H-Einheit.

Bergman et al.<sup>[69c]</sup>, Norton et al.<sup>[70]</sup> und Heinekey et al.<sup>[71]</sup> berichteten über die Komplexe **18–20**, in denen der Isotopenaustausch zwischen den  $\alpha$ -C-H- und den M-H-Positionen in einem Alkylhydridokomplex schneller als die reduktive Eliminierung des Alkans erfolgt [Gl. (18)]. Bergman



schlug zuerst vor, daß hierbei ein  $\sigma$ -Alkankomplex eine Rolle spielt. Bei den Komplexen **18** und **20**<sup>[69c, 71]</sup> wurde ein inverser kinetischer Isotopeneffekt [ $k_H/k_D = 0.5$  (Ir), 0.8 (Re)] für die reduktive Eliminierung beobachtet. Dies steht auch mit einem vorgelagerten Gleichgewicht in Einklang unter Beteiligung eines  $\sigma$ -Alkankomplexes vor der Abspaltung des Alkanliganden. Der Alkankomplex ist langlebig genug, so daß das Metallatom an unterschiedliche C-H-Bindungen wechselnd koordinieren und reversibel oxidativ addieren kann. Ein ähnlicher Isotopenaustausch in  $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\text{D}(\text{CH}_2\text{CHD}t\text{Bu})(\text{Solv})_2]^{+}$ <sup>[72]</sup> könnte auf dieselbe Weise ablaufen. In diesem Fall ist jedoch aufgrund der koordinativen Labilität der gebundenen Lösungsmittelmoleküle ein alternativer Mechanismus, der auf einer schnellen  $\alpha$ -Eliminierung über eine Carben-Zwischenstufe  $[\text{IrHD}(\text{=CHCHD}t\text{Bu})]$  basiert, möglich.

Die agostischen Wechselwirkungen in Komplexen des Typs **21** können häufig durch Röntgenstrukturuntersuchungen nachgewiesen werden. Das H-Atom ist zwar nicht immer



gut lokalisierbar, auf seine Position kann jedoch manchmal aus den Schweratompositionen geschlossen werden. Neutronenbeugungsexperimente zeigen, daß die C-H-Bindung durch die Wechselwirkung mit dem Metallatom nicht sonderlich verlängert wird (gebunden: 1.13–1.19 Å; ungebunden: 1.1 Å). In frühen Arbeiten, die sich mit schwachen agostischen Wechselwirkungen beschäftigten, konnte nicht entschieden werden, ob die C-H-Bindung dem Metallatom zufällig so nah war oder ob tatsächlich eine Anziehung bestand. Bei Komplex 7 konnte erstmals ein sehr kurzer Abstand und damit eine anziehende Wechselwirkung eindeutig nachgewiesen werden. Das Vergleichen<sup>[73a]</sup> einer ganzen Reihe von Strukturen von C-H-M-Komplexen ermöglichte die Bestimmung des Reaktionsmechanismus für die Reaktion von {C–H} + M → {C–M–H} nach der Methode von Bürgi und Dunitz<sup>[73b]</sup>. Die C-H-Bindung nähert sich end-on an das M-Atom an, wodurch eine starke M-H-Wechselwirkung entsteht; danach rotiert die C-H-Bindung, so daß das C-Atom nahe an das Metallatom herankommt (Abb. 4). Wie man aus dem Bindungsschema in Abbildung 1 erwartet, sind die Bindungen der C-H-M-Einheit stets gebogen. Der

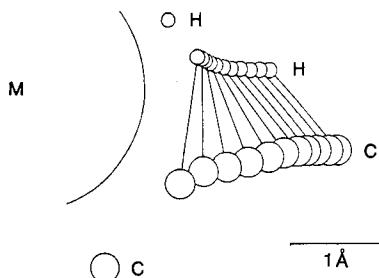
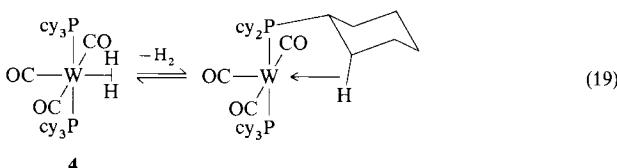


Abb. 4. Kinetischer Reaktionsweg für die Reaktion  $M + C-H \rightarrow C-M-H$ , der aus Strukturen von Komplexen mit agostischen C-H-Bindungen hergeleitet wurde (aus Lit. [73]).

in unserer Arbeit vorgeschlagene Übergangszustand<sup>[73a]</sup> gleicht dem durch RHF-Rechnungen ermittelten von Morokuma et al.<sup>[74a]</sup> für die Addition von  $CH_4$  an  $[RhCl(PH_3)_3]$ . Ein Methankomplex wurde als Zwischenstufe der heterolytischen C-H-Aktivierung von  $CH_4$  durch  $L_nTi=NH$  nachgewiesen. Das Produkt dieser Reaktion ist  $[L_nTi(Me)NH_2]$ <sup>[74b]</sup>. Wie erwartet kann ein Metallatom, das  $H_2$  unter Bildung eines  $\sigma$ -Komplexes bindet, häufig auch andere X-H-Gruppen koordinieren [Gl. (19)].

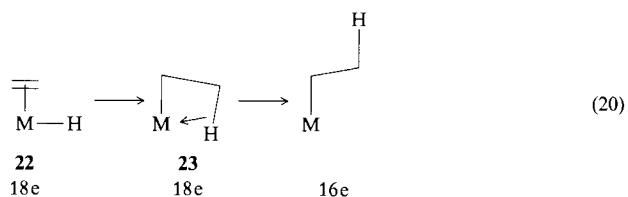


Neben der Röntgenstrukturanalyse ist die NMR-Spektroskopie die wichtigste Nachweismethode für C-H-M-Brücken. Der Wert für die Kopplungskonstante  $J(C,H)$  im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ist im Komplex um bis zu 50% kleiner (ungebunden: ca. 125 Hz, gebunden: 60–120 Hz), genauso wie  $^1J(H,D)$  in  $H_2$ -Komplexen ohne verlängerte H-H-Bindung, deren Wert etwa um den gleichen Betrag kleiner ist (ungebunden: 43 Hz, gebunden: 22–33 Hz). Das agostische H-Atom erscheint, bezogen auf Tetramethylsilan, normalerweise Hochfeld-verschoben und ähnelt in dieser Hinsicht eher einem an ein Metallzentrum gebundenes H-Atom als einem an ein C-Atom gebundenes. Leider ist die Interpretation der NMR-Spektren durch dynamische Prozesse häufig kompliziert: eine agostische  $CH_3$ -Gruppe zum Beispiel wird normalerweise schnell rotieren, so daß jedes H-Atom für ein Drittel der Zeit die Brückenposition einnimmt. Anhand der resultierenden gemittelten  $^1J(C,H)$ -Kopplungskonstante kann man nicht mit Sicherheit eine agostisch koordinierte von einer freien Methylgruppe unterscheiden; die Hochfeld-verschiebung der koordinierten  $CH_3$ -Gruppe ist ebenfalls um zwei Drittel verringert.

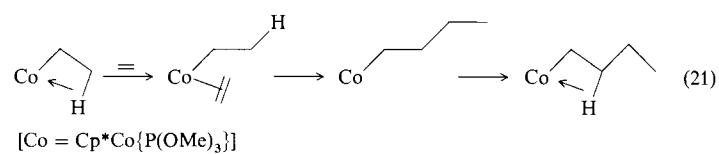
Shapley et al.<sup>[75a]</sup> zeigten, daß der Isotopeneffekt auf die Resonanzsignale (isotopic perturbation of resonance, IPR)<sup>[75b]</sup> genutzt werden kann. Die Methylgruppe wird teilweise deuteriert und die Isotopenverschiebungen für  $CH_2D$  und  $CHD_2$  gemessen. Die unterschiedliche Nullpunktsenergie der beiden C-H(D)-Bindungen führt zu einer beträchtlichen Anreicherung von H-Atomen in der Brückenposition. Geht man davon aus, daß die verbrückten und terminalen Liganden in der Regel deutlich unterschiedliche chemische Verschiebungen  $\Delta\delta$  haben, dann wird das gemittelte Reso-

nanzsignal für die Isotopomere eine Temperatur-abhängige Verschiebung bezüglich des  $CH_3$ -Signals zeigen. Jeder Prozeß, der zu einer Erniedrigung der Symmetrie des  $CH_3$ -Komplexes führt, etwa die oxidative Addition, wird im allgemeinen auch zu einem IPR-Effekt führen, so daß bei der Interpretation Vorsicht geboten ist. IR-Untersuchungen zeigen die erwartete Verschiebung der C-H-Absorptionsbanden zu kleineren Wellenzahlen bei Komplexierung der  $CH_3$ -Gruppe; dies ist mit der Schwächung der C-H-Bindung in Einklang. Der typische Wellenzahlbereich für  $\tilde{\nu}(CH)$  dieser Komplexe liegt bei  $2250–2800\text{ cm}^{-1}$ .

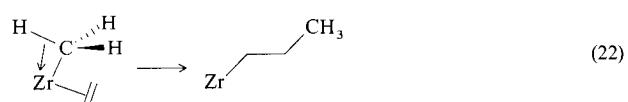
Komplexe mit agostischen Bindungen können Zwischenstufen metallorganischer Reaktionen wie der Alkeninsertion [Gl. (20)] oder der CO-Insertion<sup>[76a]</sup> sein. Morokuma



et al.<sup>[74c]</sup> beobachteten beispielsweise einen  $\beta$ -agostischen Übergangszustand bei der Alkeninsertion in  $[Rh(CO)_3(PH_3)-(C_2H_4)H]$ . Manchmal ist dabei ein Alkenhydridokomplex wie 22 der Grundzustand des Systems, manchmal aber auch, wie im Falle von  $[Cp^*Co(C_2H_4)(CH_2CH_2-H)]^+$ <sup>[76b]</sup>, agostische Alkylkomplexe wie 23. Brookhart et al. schlugen vor, daß ein Metallatom, bei dem sich 22 leicht in 23 umwandeln läßt, auch für die wesentlich selteneren Alkeninsertion in eine Metall-Alkyl-Bindung geeignet sein sollte; diese Reaktion erfolgt problemlos mit  $[Cp^*Co\{P(OMe)_3\}(CH_2CH_2-H)]^+$ , einem Katalysator für die Alkenpolymerisation [Gl. (21)]<sup>[77]</sup>. Man vermutet, daß

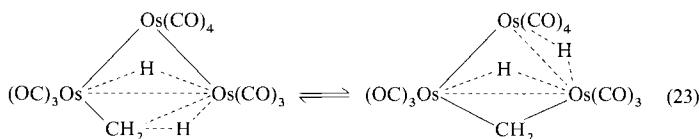


Ziegler-Natta-Katalysatoren bei der Alkenpolymerisation ein Intermediat mit  $\alpha$ -agostischer Alkylgruppe bilden, an dem die Insertion stattfindet<sup>[14]</sup>. Wenn dem so ist, könnte die agostisch gebundene Methylgruppe in Richtung des Alkenliganden gedreht werden und diesen so für die Insertion vorzubereiten [Gl. (22)]. Brintzinger et al.<sup>[78a]</sup> und Bercaw

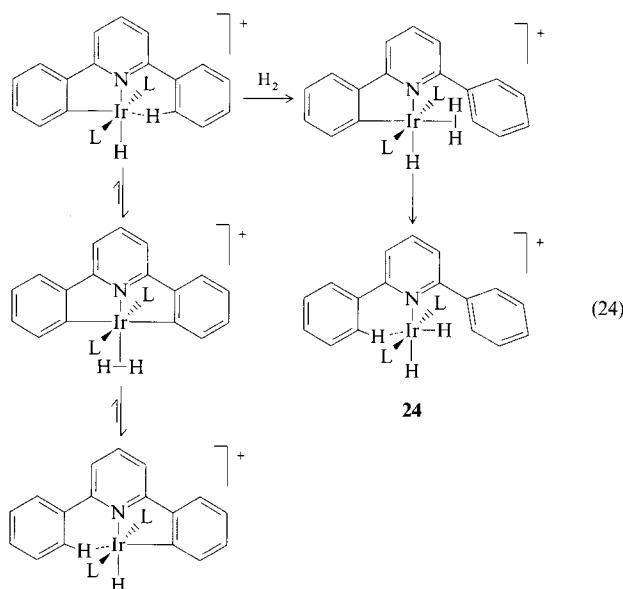


et al.<sup>[78b]</sup> erhielten dafür Hinweise. Mit einem Experiment, das ursprünglich von Grubbs et al.<sup>[78c]</sup> stammt, zeigten sie, daß die Stereochemie bei der Insertion in Abhängigkeit davon, ob die C-H- oder C-D-Einheit agostisch gebunden ist, unterschiedlich ist. Wird ein Isotopeneffekt beobachtet, deu-

tet das auf agostische Übergangszustände hin.  $\alpha$ -agostische Alkylkomplexe wie  $[\text{Cl}_2(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ta}(\text{CH}_2t\text{Bu})]$  mit C-H-Ta-Dreiring sind heutzutage gut bekannt<sup>[178d]</sup>. Canty<sup>[179a]</sup> beobachtete, daß, wenn Ethan aus  $[\text{Pd}(\text{bpy})\text{Me}_3\text{I}]$  ( $\text{bpy} = \text{Bipyridin}$ ) abgespalten wird, sich auch der I-Ligand abspaltet. Er schlug vor, daß die Bildung einer agostischen Methylgruppe deren Rotation erleichtert, so daß sich die Bindung zur benachbarten Methylgruppe bilden kann. GVB-Rechnungen von Low und Goddard<sup>[179b]</sup> zur Abspaltung von Ethan aus  $\text{MMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) belegen eine solche Rotation der Methylgruppe in den Übergangszuständen, deren Strukturen denen der bekannten und stabilen agostischen Komplexe ähneln. Shapley et al. wiesen eine  $\alpha$ -agostisch gebundene  $\text{CH}_3$ -Gruppe in einem dreikernigen Os-Cluster vom Typ **21** nach, der im Gleichgewicht mit dem Tautomer vom Typ **22** [Gl. (23)] steht<sup>[175]</sup>.



Albéniz et al.<sup>[180]</sup> konnten anhand des Tautomerengleichgewichts in Gleichung (24) zeigen, daß sich bevorzugt der  $\sigma$ -Komplex bildet, in dem der  $\text{H}_2$ -Ligand *trans* zu einem Liganden mit starkem Transeffekt positioniert ist, in diesem Fall der Ir-Aryl-Gruppe. Die Aktivierungsenergie für den Austausch betrug nur  $12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ , wobei der abgebildete  $\text{H}_2$ -Komplex eine mögliche Zwischenstufe ist<sup>[180]</sup>. Ist  $\text{H}_2$  im Überschuß vorhanden, wird die C-H-Gruppe als Ligand verdrängt und ein konventioneller  $\text{H}_2$ -Komplex gebildet. Bei längeren Reaktionszeiten reagiert diese Verbindung unter Hydrogenolyse zu **24**, vermutlich über den in Gleichung (24) dargestellten Reaktionsweg.



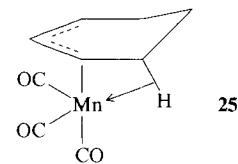
Gladysz et al. machen agostische Zwischenstufen für den Positionswechsel des Metallatoms von einer enantiosfacialen Seite zur anderen in einer Vielzahl von Alkenkomplexen des Typs  $[\text{Cp}(\text{NO})(\text{PR}_3)\text{Re}(\text{alken})]^+$ <sup>[181]</sup> verantwortlich. Weder

dissoziiert das Metallatom, noch zeigt der Alkenligand stereochemischen oder Isotopenaustausch; folglich muß das Metallatom, wenn es die Alken-Ebene überquert, an eine C-H-Bindung koordiniert sein.

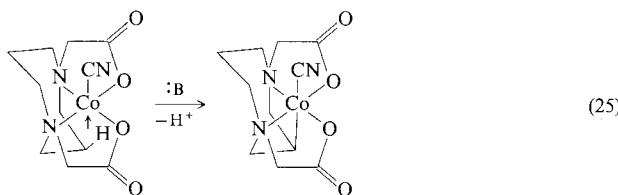
Wie für  $\text{H}_2$ -Komplexe ist die  $d^6$ -Konfiguration am häufigsten bei Verbindungen mit agostischen Bindungen.  $d^0$ -Komplexe haben kurze  $\text{M} \cdots \text{C}$ -Kontakte, wie sie in einer Reihe von Strukturen im Kristall von f-Elementkomplexen beobachtet wurden.  $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}]$  und  $[\text{Cp}_2^*\text{Eu}]$  ( $\text{Cp}^* = (1,3\text{-Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3$ ) sind seltene Lanthanoidkomplexe<sup>[182]</sup>, wobei im Eu-Komplex der  $\text{Eu} \cdots \text{C}$ -Abstand  $3.09 \text{ \AA}$  beträgt (normalerweise  $2.7 \text{ \AA}$ ). Actinoidkomplexe weisen oftmals agostische Wechselwirkungen auf. In  $[\text{Cp}_2^*\text{Th}(\text{CH}_2t\text{Bu})_2]$  ist einer der Th-C-H-Winkel an jeder Neopentylgruppe in bezug auf den normalerweise vorliegenden Tetraederwinkel charakteristisch verkleinert ( $\text{Th-C-H} = 84.4, 87.1^\circ$ , bestimmt durch Neutronenbeugung)<sup>[183a]</sup>. Viele andere Beispiele sind bekannt. Einige Komplexe sind jedoch nicht wirklich agostisch; dort bilden Alkylgruppen eine Art „Semibrücke“, so daß die Strukturen derjenigen von  $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]$  ähneln, bei der man vermutet, daß die C-H-Bindungen nicht in bezug auf die Koordination beteiligt sind. Hier erstreckt sich die 3c-2e-Bindung nur auf die zwei Al- und das C-Atom<sup>[183b]</sup>. Beispiele von  $d^0$ -Übergangsmetallkomplexen sind das  $\alpha$ - und  $\beta$ -agostische  $[\text{Ti}(\eta^2\text{-CH}_3)(\text{dmpe})\text{Cl}_3]$  bzw.  $[\text{Ti}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CH}-\text{H})(\text{dmpe})\text{Cl}_3]$ <sup>[184a]</sup> sowie der  $\alpha$ -agostische Alkyldienkomplex  $[\text{Cp}_2^*\text{CITa}=\text{C}-\text{H}(t\text{Bu})]$ <sup>[184b]</sup>.

Schwache anziehende C-H  $\cdots$  M-Wechselwirkungen wurden bei einigen Komplexen von späten Übergangsmetallen von Albinati, Pregosin et al.<sup>[185]</sup> beobachtet. Der H  $\cdots$  M-Abstand bewegt sich im Bereich von  $2.3\text{--}2.5 \text{ \AA}$ . Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Komplexe verschieben sich die  $\delta$ -Werte nicht zu höherem Feld und die  $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ -Werte sind nicht kleiner, wie man es bei Komplexen mit normalen agostischen Wechselwirkungen beobachtet, sondern die  $\delta$ -Werte liegen bei tieferem Feld und die  $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ -Werte sind im wesentlichen unverändert. Da die quadratisch-planare Umgebung von  $d^8$ -Metallen fast unverzerrt ist, wenn sich die C-H-Bindung senkrecht zu dieser Ebene nähert, müssen diese Komplexe ein sehr frühes Stadium der C-H  $\cdots$  M-Brückenbildung darstellen.

In Analogie zu den  $\text{H}_2$ -Komplexen, nimmt der acide Charakter der C-H-Bindung bei der Koordination zu. So beträgt zum Beispiel der  $\text{p}K_a$ -Wert (bezogen auf Wasser) für die agostische CH-Gruppe in **25**  $14$ <sup>[55, 86]</sup>. Reaktion (25) ist vor al-



lem deshalb interessant, da bei der Deprotonierung ein Alkylkomplex entsteht. Hier wird in der Ausgangsverbindung eine C-H-Bindung an einer entfernten, unaktivierten Stelle einer Alkylkette derart angesäuert, daß sie durch ein Methoxid-Ion deprotoniert wird<sup>[87]</sup>. Die Säurestärke der C-H-M-Einheit ist wahrscheinlich mit der des  $\text{M}(\text{H}_2)$ -Komplexfragments vergleichbar.



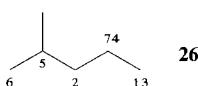
Die Selektivität bei Alkanreaktionen nimmt in der Reihe tertäres > sekundäres > primäres C-Atom ab, da sowohl das tertiäre  $R_3C^\bullet$ -Radikal (homolytische Spaltung) als auch das tertiäre Carbonium-Ion (heterolytische Spaltung) stabiler sind als die entsprechenden sekundären oder primären Spezies. Wenn ein  $\sigma$ -Komplex an der Alkanreaktion beteiligt wäre, könnte die Deprotonierung, bezogen auf das freie Alkan, leichter erfolgen, aber die Selektivität würde nicht in der Reihenfolge tertär > sekundär > primär abnehmen. Die Ausgangsverbindung in Gleichung (21) ist sicherlich leichter zu deprotonieren als ein Alkan. Ist das an der agostischen Bindung beteiligte C-Atom jedoch ein tertiäres C-Atom, ist die side-on-Koordination, und damit die  $\sigma$ -Komplexbildung, aus sterischen Gründen stark benachteiligt. Selbst von einfachen Komplexen des Typs M-R sind nur wenige Beispiele mit tertiären R-Gruppen bekannt.

Die Untersuchungen von Shilov et al.<sup>[88]</sup> zum Pt<sup>II</sup>-katalysierten H/D-Austausch bei Alkanen [Gl. (26)] waren ein Meilenstein. Bei diesen Reaktionen kommt es zur heteroly-



tischen C-H-Aktivierung, und der H/D-Austausch an tertiären C-Atomen ist nicht begünstigt. Mehrere Beispiele der vorgeschlagenen Alkylplatin-Zwischenstufen wurden isoliert<sup>[89]</sup>. Ein Alkankomplex wäre eine reizvolle Zwischenstufe für diese heterolytische Spaltung, doch keiner konnte unmittelbar nachgewiesen werden.

Alkanreaktionen mit Cobalt(III)-acetat zeigen ebenfalls eine Selektivität, die in bezug auf das bevorzugt angegriffene C-Atom von der Reihenfolge tertäres > sekundäres > primäres C-Atom abweicht<sup>[90]</sup>. In 26 sind die Prozentangaben für den Angriff an jeder Position für die Oxidation von 2-Methylpentan zusammengestellt. Co<sup>III</sup> ist ein sehr elektro-



philes Metall-Ion, das gleichzeitig ein sehr starkes Oxidationsmittel ( $\rightarrow$  Co<sup>II</sup>) ist. Bei diesen Reaktionen wird ein großer kinetischer Isotopeneffekt beobachtet, was bedeutet, daß der C-H-Bindungsbruch eine wichtige Rolle im Übergangszustand spielt. Die Ergebnisse wurden so interpretiert, daß in einem vorgelagerten Gleichgewicht das Alkan in der äußeren Koordinationssphäre des Co-Komplexes oxidiert wird. Die geschwindigkeitsbestimmende Deprotonierung des  $RH^{+}$ -Radikalkations erfolgt anschließend. Die mechanistischen Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden lange bevor man  $\sigma$ -Komplexe oder eine Protonen-gekoppelte Elektronenübertragung (PCET)<sup>[91]</sup> kannte, durchgeführt [Gl. (27), B = Base]. PCET kann dann stattfinden, wenn ein



Substrat RH nicht direkt ein Elektron abgeben kann, sondern wenn eine konzertierte Deprotonierung und Oxidation begünstigt ist. Alkane sind schwer zu deprotonieren und zu oxidieren, aber, wie wir an anderer Stelle detaillierter diskutieren<sup>[92]</sup>, ist ein PCET-Prozeß in einem Alkankomplex mit den kinetischen Daten in Einklang und chemisch vernünftig. Ein PCET muß immer dann berücksichtigt werden, wenn das angegriffene C-Atom bei einer Alkanoxidation nicht der Selektivitätsreihenfolge tertäres > sekundäres > primäres C-Atom entspricht.

#### 4. B-H-M- und Al-H-M-Komplexe

Da B-H-B-Brücken in neutralen Boranen bereits bekannt waren, waren stabile B-H-M-Komplexe keine Überraschung, und man kennt sie schon seit langer Zeit.  $BH_4^-$  bildet viele solcher Komplexe, zum Beispiel  $[Ti(HBH_3)_2(H_2BH_2)(PMe_3)_2]$ ,  $[Cp_2Zr(H_2BH_2)_2]$  und  $[Hf(H_3BH)_4]$ ;  $AlH_4^-$  verhält sich ähnlich<sup>[14b, 93]</sup>.

Da Methankomplexe bislang nicht kristallographisch charakterisiert werden konnten, kann man anhand von M-H- $BH_3^-$ -Komplexen versuchen, wenn auch die BH<sub>4</sub>-M-Wechselwirkung sehr viel größer ist, eine Vorstellung von der Struktur eines M-H-CH<sub>3</sub>-Komplexes zu gewinnen. In  $[FeH(dppe)_2(\eta^2-H-BH_3)]$  ist der B-H-M-Bindungswinkel mit 162° überraschend groß<sup>[94]</sup>.

#### 5. Si-H-M- und Sn-H-M-Komplexe

Viele  $\sigma$ -Silankomplexe sind bekannt und zum Teil von Schubert et al.<sup>[95]</sup> mit Neutronenbeugung sorgfältig untersucht worden. Im allgemeinen ähneln ihre Strukturen eher denen der Produkte aus der oxidativen Addition als denen der  $\sigma$ -Komplexe ohne verlängerte Si-H-Bindung. Dies zeigt sich auch im NMR-Spektrum, indem der  $^1J(Si,H)$ -Wert prozentual viel kleiner wird als bei M(H<sub>2</sub>)- oder C-H-M-Komplexen. So beträgt zum Beispiel die Kopplungskonstante  $^1J(Si,H)$  für  $[(C_5H_4Me)Mn(HSiPh_3)(CO)_2]$  65 Hz verglichen mit ca. 200 Hz für freies HSiPh<sub>3</sub><sup>[96]</sup>. Die größere Basizität einer Si-H-Bindung im Vergleich zur H-H- oder C-H-Bindung macht die Si-H-Einheit vermutlich zu einem besseren  $\sigma$ -Donor. Da die Si-H-Bindung auch schwächer als die H-H- und C-H-Bindung ist, ist das Si-H- $\sigma^*$ -Orbital leichter zugänglich und damit die Si-H-Einheit ein besserer  $\pi$ -Acceptor. Si-H-Abstände im Bereich von 1.7–1.85 Å sind üblich (Si-H-Bindung = 1.48, Summe der van der Waals-Radien = 3.1 Å); diese Silanaddukte mit verlängerter Si-H-Bindung sind nicht sonderlich reaktiv, weder in bezug auf eine Silanabspaltung noch in bezug auf einen nucleophilen Angriff am Siliciumatom.

In Komplexen mit Liganden oder Silansubstituenten, die eine negative Partialladung am Metallatom oder eine positive Partialladung am Si-Atom erzeugen, bewirkt die verstärkte Rückbindung zum Si-H- $\sigma^*$ -Orbital, daß sich Strukturen bilden, die den Produkten der oxidativen Addition zunehmend ähneln. Wie die H<sub>2</sub>-Komplexe mit verlängerter H-H-Bindung sind auch die Silankomplexe gegenüber elektronischen Effekten sehr empfindlich. Die besten Indikatoren für das Fortschreiten der oxidativen Addition wurden von Schubert et al. erkannt<sup>[97]</sup>: Die  $J(Si,H)$ -Kopplungskonstante

wird mit Voranschreiten der oxidativen Addition kleiner, der Mn-Si-Abstand größer und der  $\Delta H^\ddagger$ -Wert für die dissoziative Abspaltung des Silans kleiner. Tabelle 2 faßt einige der NMR- und Strukturdaten für die Mn-Komplexe  $[(C_5H_4Me)Mn(CO)_2L(HSiR_3)]$  zusammen. Die Leichtigkeit der dissoziativen Abspaltung des Silans in  $[(C_5H_4Me)Mn(CO)_2(H-SiR_3)]$  folgt der Reihe  $SiCl_3 \ll SiPh_3 < SiHEt_2$ ; dies entspricht den Erwartungen, wenn man davon ausgeht, daß der Komplex mit der am wenigsten verlängerten Si-H-Bindung am leichtesten Silan abspaltet<sup>[95]</sup>.

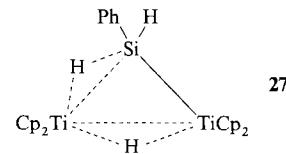
Tabelle 2. Auswirkung elektronischer Effekte auf den Fortgang der oxidativen Addition des Silans in  $[(C_5H_4Me)Mn(CO)L(H-SiR_3)]$  [95].

L	R <sub>3</sub>	r(Mn-Si) [Å]	J(Si-H) [a] [Hz]	J(Si-Mn-H) [b] [Hz]
CO	HPh <sub>2</sub>	2.364(2)	205.2	63.5
CN( <i>t</i> Bu)	HPh <sub>2</sub>	—	194.1	57.5
P(OPh) <sub>3</sub>	HPh <sub>2</sub>	—	199	45
P( <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	HPh <sub>2</sub>	—	196	46.5
PPh <sub>3</sub>	HPh <sub>2</sub>	—	191	43
P( <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	HPh <sub>2</sub>	—	191	44.5
PMe <sub>3</sub>	HPh <sub>2</sub>	2.327(1)	188	38
CO	Cl <sub>3</sub>	2.254(1)	—	54.8
PMe <sub>3</sub>	Cl <sub>3</sub>	—	—	20 [c]

[a] Werte für die nicht koordinierte Si-H-Einheit. [b] Werte für die koordinierte Si-H-Einheit. [c] Die oxidative Addition muß in diesem Komplex sehr weit fortgeschritten oder abgeschlossen sein.

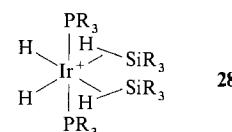
Die Strukturen dieser Mn-Komplexe im Kristall deuten an, daß die größte Veränderung beim Voranschreiten der oxidativen Addition sich eher im abnehmenden Abstand  $r(Mn-Si)$  zeigt als bei  $r(Mn-H)$  oder  $r(Si-H)$ . Schubert schloß daraus, daß bei der oxidativen Addition sich zuerst das H-Atom der Si-H-Einheit dem Metallatom nähert und sich die Si-H-Gruppe dann so dreht, daß das Si-Atom mit dem Metallatom in Kontakt kommt. Das stimmt mit dem später erwähnten<sup>[73a]</sup> Ablauf für die Reaktion einer C-H-Bindung mit einem Metallatom und mit theoretischen Arbeiten<sup>[98a]</sup> überein. EH-Berechnungen von Saillard, Schubert et al.<sup>[98b]</sup> an  $[CpMn(CO)_2(H-SiH_3)]$  bestätigen das Bindungsschema in Abbildung 1. Das Si-H-Überlappungsintegral nimmt von 0.74 in der freien Si-H-Bindung auf lediglich 0.24 im gebundenen Zustand (Mn-Si-H-Bindung) ab, in Übereinstimmung mit dem Modell für gestreckte  $\sigma$ -Komplexe. Die Si-H-Abstände der Komplexe in Tabelle 2 sind etwa 20 % größer als die Si-H-Abstände in unkoordinierten  $sp^3$ -Si-H-Bindungen; im Vergleich dazu ist die H-H-Bindung in **4** nur um 11 % verlängert, typische agostische C-H-Bindungen nur um weniger als 10 %. Yang et al. haben die Bindungsenergie der Bindung zwischen einer Si-H-Einheit und dem  $CpMn(CO)_2$ -Komplexfragment durch photoakustische Kalorimetrie bestimmt. Elektronendonorguppen R am Silan destabilisieren das Addukt ebenso wie sperrige  $SiR_3$ -Gruppen, obwohl sich der sterische Effekt erst bei einem Kegelwinkel von 135° bemerkbar macht<sup>[99]</sup>. Dagegen wird die Bindungsenergie dieser Bindung bei der Koordination an das  $Cr(CO)_5$ -Komplexfragment durch Elektronendonorguppen eher verstärkt. Dies führt man darauf zurück, daß das Cr-Komplexfragment vorwiegend eine  $\sigma$ -Säure und keine  $\pi$ -Base ist und somit die Basizität der Si-H-Gruppe der kontrollierende Faktor ist<sup>[100]</sup>. Wenn dem so ist, dann müßten  $[(R_3Si-H)Cr(CO)_5]$ -Komplexe wahrscheinlich Silankomplexe ohne verlängerte Si-H-Bindungen sein.

Mehrere zwei- und vielkernige  $\sigma$ -Silankomplexe sind bekannt, von denen **27** besonders interessant ist. Als  $d^1$ -Zentren bilden die Ti-Atome keine sonderlich effektiven Rückbindungen. Die Si-H-Abstände in **27** sind nur 7 % länger als die in freiem Silan, obwohl die  $J(Si,H)$ -Kopplungskonstante bei Bindungsbildung merklich kleiner wird (58 Hz gegenüber 148 Hz für terminale Si-H-Bindungen). Die ursprüngli-

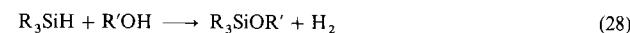


chen tetraedrischen Bindungswinkel am Si-Atom bleiben auch weitgehend erhalten im Gegensatz zur verzerrten Geometrie am Si-Atom in  $[CpMn(CO)_2(H-SiR_3)]$ . Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß **27** einer der seltenen  $\sigma$ -Silankomplexe mit unverlängerter Si-H-Bindung ist.

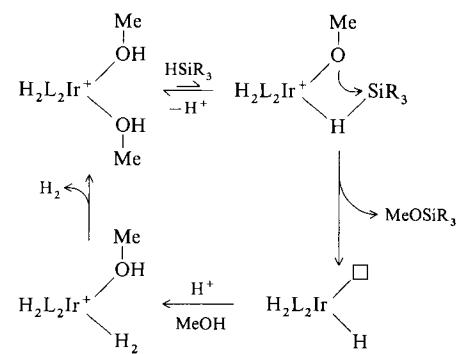
Die Reaktionen der Komplexe **28** lassen vermuten, daß diese als ungestreckte Silankomplexe vorliegen. Das Silan läßt sich beispielsweise leicht entfernen, was auf eine wenig fortgeschrittene oxidative Addition des Silans in **28** hindeutet. Das Silan ist auch äußerst empfindlich gegenüber Nucleo-



philen; **28** ist der wirksamste Katalysator für die Silankoholyse, den man kennt [Gl. (28)]. Mechanistische Unter-



suchungen stimmen mit der in Schema 1 gezeigten Reihenfolge überein. Obwohl die Reaktionswege über den  $\sigma$ -Silankomplex und das Produkt aus der oxidativen Addition kinetisch ununterscheidbar sind, deuten die spektroskopischen Befunde von **28** eher auf das Vorliegen eines Bis(silan)iridium(III)-Komplexes, zumindest für den Grundzustand, hin<sup>[101]</sup>. Die Elektrophilie, die in der X-Y-Bindung durch Koordination an das Metallatom unter Bildung eines  $\sigma$ -Komplexes induziert wird, zeigt sich im katalytischen System eher dadurch, daß das Si-Atom leicht nucleophil angegriffen werden kann als daß das H-Atom acider wäre, zweifellos



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus der durch  $[IrH_2(PPh_3)_2(H-SiR_3)_2]^{+}$  katalysierten Silankoholyse (aus Lit. [101]). □ = Lücke.

weil eine freie Si-H-Bindung schon eine positive Partialladung am Si-Atom und eine negative am H-Atom trägt.

Alternative Formulierungen für **28** ( $L = PR_3$ ), beispielsweise  $[\text{Ir}(\text{H})(\text{SiR}_3)(\text{H}-\text{SiR}_3)(\text{H}_2)\text{L}_2]^+$  oder  $[\text{Ir}(\text{SiR}_3)_2(\text{H}_2)\text{L}_2]^+$ , konnten aufgrund des langen  $T_1(\text{min})$ -Werts ausgeschlossen werden. Bei einem ähnlichen Os-Komplex deutet allerdings der  $T_1(\text{min})$ -Wert von 17 ms bei 200 MHz darauf hin, daß das Diwasserstoffsilylautomer  $[\text{Os}(\text{H}_2)(\text{SiR}_3)(\text{CO})\text{L}_2]$  bevorzugt vorliegt<sup>[102a]</sup>. Die Faktoren, die diese Art von Gleichgewicht steuern, sind noch nicht bekannt.

Über den Silankomplex  $\{(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{PSiH}(\text{mesityl})\}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ , der eindeutig keine verlängerte Si-H-Bindung aufweist [ $J(\text{Si}, \text{H}) = 136 \text{ Hz}$ ,  $r(\text{Si}-\text{H}) = 1.52(4)$ ,  $r(\text{Cr}-\text{Si}) = 2.616(1)$ ,  $r(\text{Cr}-\text{H}) = 1.75(5) \text{ \AA}$ ], wurde jetzt berichtet<sup>[102b]</sup>.

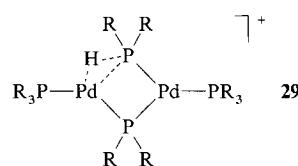
Anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde überraschend festgestellt, daß  $[\text{ReH}_2(\text{SiPh}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  im Gegensatz zu anderen siebenfach koordinierten Komplexen keine fluktuirende Struktur aufweist<sup>[103]</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß die Bindungswinkel an den Schweratomen stark von den üblichen Werten abweichen. Später waren wir in der Lage,  $[\text{ReH}_6(\text{SiPh}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ , einen Komplex, der zuerst von Ephritikhine erhalten wurde, zu kristallisieren und durch Röntgenstrukturanalyse und Neutronenbeugungsuntersuchungen zu zeigen, daß vier  $\text{H} \cdots \text{Si}$ -Abstände kurz sind ( $2.12$ – $2.45 \text{ \AA}$ ), wenn auch nicht so kurz wie in  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{H}-\text{SiR}_3)]$ <sup>[104]</sup>. Daß anziehende Wechselwirkungen zwischen den Liganden bestehen, wurde durch theoretische Arbeiten von Lin und Hall bestätigt, die auch zeigten, daß die  $\text{P} \cdots \text{H}$ -Abstände wesentlich kürzer als normalerweise ( $2.56 \text{ \AA}$ ) sind<sup>[105]</sup>. Das ungewöhnliche fluktuirende Verhalten von  $[\text{ReH}_2(\text{SiPh}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  könnte aus solchen Wechselwirkungen zwischen den Liganden resultieren.

Si-H-M-Zwischenstufen sind als unmittelbare Vorstufen eines Vierzentren-Übergangszustands für „ $\sigma$ -Metathese“-Reaktionen vorgeschlagen worden<sup>[106]</sup>.

Schubert et al.<sup>[107]</sup> haben gezeigt, daß Sn-H-Bindungen auch als Donoren in  $\sigma$ -Komplexen fungieren können.  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{HSnPh}_3)(\text{CO})_2]$  zum Beispiel weist einen  $\text{Sn} \cdots \text{H}$ -Abstand von  $2.16 \text{ \AA}$  und eine  $^1J(^{119}\text{Sn}, \text{H})$ -Kopplungskonstante von  $270 \text{ Hz}$  auf; im Vergleich dazu betragen die Werte für eine ungebundene Sn-H-Bindung  $1.6 \text{ \AA}$  und  $1500$ – $1800 \text{ Hz}$ . Das läßt vermuten, daß die Sn-H-Bindung in  $\sigma$ -Komplexen stärker verlängert wird als die Si-H-Bindung in den Analogkomplexen.

## 6. P-H-M- und S-H-M-Komplexe

Über einen  $\sigma$ -Komplex mit P-H-Bindung vom Typ **29**, der durch Protonierung des entsprechenden neutralen Bis( $\mu$ -phosphanido)-Komplexes entstand, berichteten Pregosin, Albinati et al.<sup>[108]</sup>. Die  $\text{R}_2\text{P}$ -Gruppen ergaben im NMR-Spektrum vier Signale, und statt der normalen  $J(\text{P}, \text{H})$ -Werte für terminale P-H-Bindungen von  $322$ – $324 \text{ Hz}$  wird für das

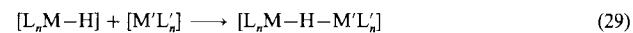


$\mu$ -H-Atom ein  $J(\text{P}, \text{H})$ -Wert von  $151 \text{ Hz}$  gemessen. NOE-Messungen wiesen auf ein  $r(\text{P}-\text{H})$  von  $1.9 \text{ \AA}$  hin. Da das Wasserstoffatom sich nicht leicht lokalisieren läßt, wurde das Vorliegen ähnlicher Komplexe bei deren Charakterisierung sicherlich oftmals nicht erkannt.

$[(\text{PhS})\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)]^-$  wird bei  $-80^\circ\text{C}$  protoniert. Als Produkt vermutet man das kinetisch kontrolliert entstandene Addukt  $[(\eta^2\text{-PhS}-\text{H})\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)]$ , ein  $\sigma$ -Komplex mit S-H-Bindung. Beim Erwärmen bildet sich irreversibel der klassische Hydridokomplex  $[(\text{PhS})\text{FeH}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)]$ <sup>[109]</sup>.

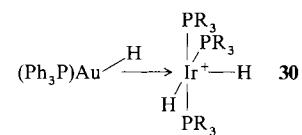
## 7. M-H-M- und M-H-M'-Komplexe

M-H-M-Komplexe sind schon lange bekannt und können als  $\sigma$ -Komplexe einer  $\eta$ -M-H-Einheit angesehen werden, die große Bedeutung für die Strukturchemie haben. Der verbrückende Hydridoligand scheint nicht besonders reaktiv zu sein, und wie man es von einem  $\sigma$ -Komplex erwartet, ist die M-H-M-Einheit immer gebogen<sup>[110]</sup>. Venanzi et al.<sup>[111]</sup> haben die Konsequenzen, die sich aus dem  $\sigma$ -Bindungskonzept ergeben, bei der Synthese einer Reihe neuer M-H-M-Komplexe durch Reaktion von Metallhydriden (18e) mit koordinativ ungesättigten Komplexfragmenten (16e) genutzt [Gl. (29)].



M-H-M-Komplexe sind im allgemeinen in dem Sinn gestreckt, daß der M-H-Abstand zum verbrückenden H-Atom üblicherweise wesentlich länger ist als zu einem terminalen H-Atom. Eine mögliche Ausnahme sind Komplexe mit schwach  $\pi$ -basischem M'-Atom wie  $\text{Cu}^+$ , aber bis jetzt sind noch keine durch Neutronenbeugung ermittelten Strukturen dieser Komplexe bekannt.

Reaktion (29) lieferte mit Komplexfragmenten, bei denen  $\text{M}' = \text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}(\text{PPh}_3)^+$  ist, einige interessante, Hydridoheterodimetallcluster<sup>[112]</sup>. Eine Anzahl von Komplexen mit Au-H-M-Brücken wie **30** sind bekannt<sup>[113]</sup>. Abbildung 5



links zeigt die Struktur von **30** ( $\text{R} = \text{Ph}$ ), bei der die P-Au- und H3-Ir-Vektoren auf das Zentrum des AuHIr-Dreiecks zeigen, wie man es bei 3c-2e-Bindungen erwartet. Das Au-Atom fluktuiert zwischen den beiden Wasserstoffatomen H1 und H2, möglicherweise durch  $(\text{AuPPh}_3)^+$ -Übertragung zwischen den beiden Ir-H-Positionen, in enger Analogie zur  $\eta^3\text{-H}_3$ -Zwischenstufe, die man bei der Fluktuation der H-Atome in M(H)(H2)-Komplexen annimmt.  $[\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{MH}_3]$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) reagiert mit  $\text{AuPPh}_3^+$ -Gruppen zu MAu- oder  $\text{MAu}_2$ -Hydridokomplexen<sup>[114]</sup>. Diese sind Teil einer Serie, die sich von den analogen H2-Komplexen wie  $[(\text{H}_2)\text{IrH}_2(\text{PR}_3)_3]^+$ <sup>[115a]</sup> und den M-H-M-Komplexen wie dem von Venanzi, Albinati et al.<sup>[111]</sup> entdeckten  $[(\text{dppe})\text{Rh}(\mu\text{-H})_2\text{IrH}_2(\text{PR}_3)_2]$  ableiten. Ein interessanter Au4-Komplex mit H-Brücken ist in Abbildung 5 rechts gezeigt<sup>[116]</sup>.

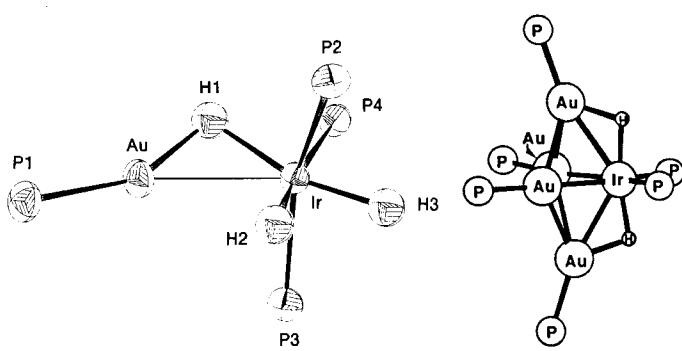


Abb. 5. Links: Struktur von  $[(PPh_3)Au(\mu\text{-H})IrH_2(PPh_3)_3]^+$  im Kristall. Die P1-Au- und H3-Ir-Vektoren zeigen ins Zentrum des Ir-Au-H1-Dreiecks (aus Lit. [113]). Rechts: Struktur von  $\{[(PPh_3)Au]_4(\mu\text{-H})_2Ir(PPh_3)_2\}^{3+}$  im Kristall (aus Lit. [116]).

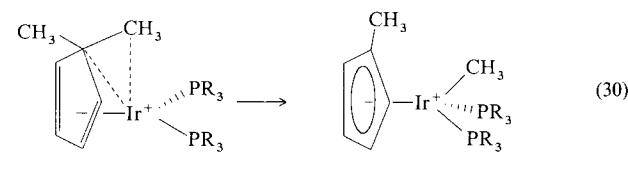
Sowohl Caulton et al.<sup>[115b]</sup> als auch Venanzi et al.<sup>[114b]</sup> haben die Reaktionen von Polyhydriden mit  $Ag^+$ - und  $Cu^+$ -Ionen ( $M'$ ) untersucht. Die Strukturen der Produkte enthalten oftmals  $M'_3$ -Dreiecke (Abb. 6) oder  $(M'_6)$ -Oktaeder; die  $Cu \cdots Cu$ -Abstände in  $\{[(MeCN)Cu]_3(\mu\text{-H})_6\{Ir(PMe_2Ph)_3\}_2\}$  sind typischerweise 2.6 Å und können eindeutig als Bindung interpretiert werden. Die Wechselwirkungen in einigen dieser

( $AuPPh_3$ )<sup>+</sup>-Komplexfragment in vielen Hydridokomplexen formal an die Stelle eines Protons treten kann, führt die Substitution eines ( $\mu$ -H)-Liganden durch das Goldkomplexfragment nicht immer zu einer ähnlichen Struktur. Ein Beispiel, in dem die Struktur bei der Substitution beibehalten wird, ist  $31 \rightarrow 32$ <sup>[118]</sup>. Der  $Au_3$ -Komplex  $33$  wäre isolobal zum bislang unbekannten Triwasserstoff-Analogon<sup>[119]</sup>. Albinati, Venanzi et al. schlugen vor, daß die Bindung nicht einfach vom  $\sigma$ -Typ ist, sondern eine direkte  $M(d_\pi) \rightarrow Au(p)$ -Wechselwirkung auch daran beteiligt sein kann<sup>[120]</sup>.

## 8. Sind $\sigma$ -XY-Komplexe mit $X \neq H$ , $Y \neq H$ möglich?

Für eine starke  $\sigma$ -Bindung in  $\sigma$ -XY-Komplexen muß eines der beiden Atome X oder Y ein H-Atom sein. Wenn im XY-Liganden X oder Y ein freies Elektronenpaar hat oder der Ligand eine XH-Bindung aufweist, werden normalerweise diese bevorzugt eine Bindung zum Metallatom bilden. In  $[IrH_2(PPh_3)_2(MeI)]^+$  ist der MeI-Ligand an das Ir-Atom gebunden, ohne daß das Produkt der oxidativen Addition (C-I- $\sigma$ -Bindungsbruch) vorliegt<sup>[121]</sup>; kristallographische Untersuchungen zeigen jedoch, daß das I-Atom über sein freies Elektronenpaar an das Ir-Zentrum gebunden ist. Da in diesem Komplex keine C-I- $\sigma$ -Bindung koordiniert ist, handelt es sich somit auch nicht um einen  $\sigma$ -Komplex. Die Elektrophilie des MeI-Moleküls nimmt sicherlich zu, sie ist jedoch weitaus geringer als in  $\sigma$ -Komplexen; nur ein starkes Nucleophil wie ein Enamin, nicht aber MeOH, kann den MeI-Liganden angreifen. Eine Hauptgruppenverbindung wie  $Me_2Al(\mu\text{-Me})_2AlMe_2$  ist ein  $\sigma$ -Komplex einer Al-C-Bindung, aber ähnliche Brücken beobachtet man bei Übergangsmetallen nicht.

In einigen Komplexen kommt eine X-Y-Bindung des Liganden ( $X, Y \neq H$ ) dem Metallatom sehr nahe. Beispielsweise weist  $34$ <sup>[122]</sup> kurze, nichtbindende Ir  $\cdots$  C-Abstände von 2.80 und 3.39 Å auf. Beim Erhitzen lagert sich dieser Komplex in einer Green-Eilbracht-Reaktion<sup>[123]</sup> zu  $35$  um [Gl. (30)], was einer oxidativen Addition einer C-C-Bindung entspricht. Anders als bei C-H-M-Komplexen, deren Aktivierungsenergie gering ist, lagert  $34$  beim Erhitzen auf 150 °C um.



Über eine andere bewerkenswerte Klasse von Clustern des Typs  $[M\{Au(PPh_3)_3\}_n]$ , beispielsweise  $[Pt\{Au(PPh_3)_3\}_8]^{2+}$   $36$ , wurde von Steggerda et al.<sup>[124]</sup> berichtet. Die  $Au \cdots Au$ -Abstände in diesen Clustern sind mit 2.8–3.15 Å sehr kurz (2.67 Å in metallischem Au). In Polyhydridokomplexen wechselwirken zwei Hydridoliganden miteinander, hier aber wechselwirkt nicht nur ein Paar, sondern alle Au-Atome miteinander, weil sie sehr dicht um das Pt-Atom gepackt sind. Es ist noch nicht geklärt, ob Komplexe wie  $34$  und  $36$

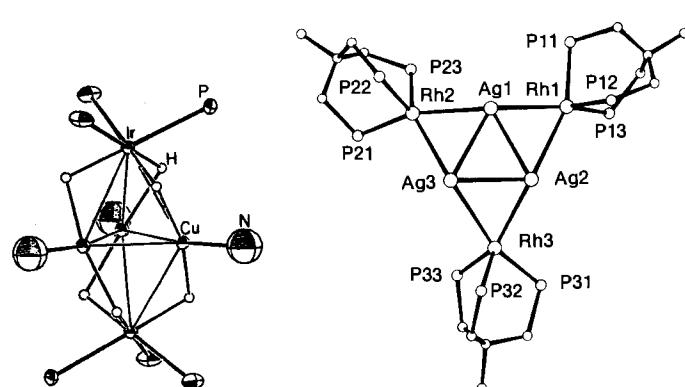
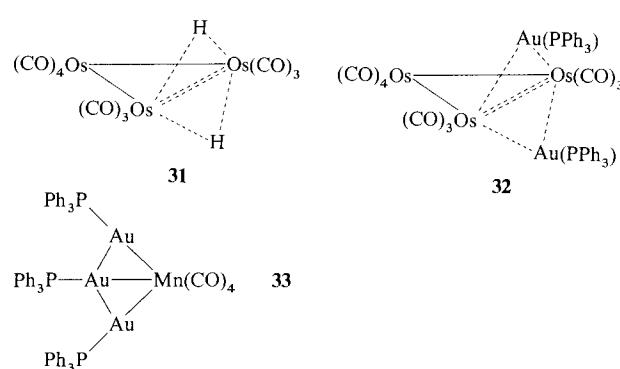


Abb. 6. Strukturen der Komplexe  $\{[(NCMe)Cu]_3(\mu\text{-H})_6\{Ir(PMe_2Ph)_3\}_2\}^{3+}$  (links) und  $[Ag_3(\mu\text{-H})_3\{Rh(PPh_2CH_2)_3CMe_3\}]^{3+}$  (rechts) im Kristall. Die Hydridoliganden in der  $Ag_3Rh_3$ -Struktur wurden nicht lokalisiert (aus Lit. [114b] und [115b]).

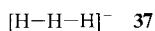
Komplexe sind komplizierter und lassen sich nicht durch eine einfache  $\sigma$ -Komplexbildung erklären; direkte  $M'\text{-}M'$ -Bindungen sind ebenfalls möglich<sup>[117]</sup>.  $[H_{24}Cu_6Re_4\text{-}(PPh_3)_8]^{2+}$  ist ein Cluster mit ungewöhnlich vielen Hydridoliganden, deren genaue Positionen bislang jedoch nicht bestimmt werden konnten<sup>[115c]</sup>. Obwohl das terminale



als  $\sigma$ -Komplexe gelten sollten. Pignolet et al. berichteten kürzlich, daß **36** den Isotopenaustausch in  $\text{H}_2/\text{D}_2$ -Mischungen sehr schnell (ein Umsatz pro Sekunde für den Feststoff) katalysiert und schlugen vor, daß  $\text{M}(\text{H}_2)$ - und  $\text{M}-\text{H}$ -Au-Komplexe reaktive Zwischenstufen sind<sup>[125]</sup>.

## 9. Komplexe mit Dreizentren-Vierelektronen-X-H-M-Brücken

Einige Komplexe mit X-H-M-Brücken sind keine  $\sigma$ -Komplexe wie Brammer et al.<sup>[126]</sup> zeigten. Diese Brücken ähneln konventionellen Wasserstoffbrückenbindungen und werden als 3c-4e-Wechselwirkungen betrachtet. Ihre charakteristischen Merkmale sind: 1) Die X-H-M-Gruppe ist linear und nicht gebogen; 2) das Signal des Brücken-H-Atoms verschiebt sich bei der Komplexbildung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eher zu tieferem als zu höherem Feld; 3) die Brücke kann sich im Unterschied zu einem  $\sigma$ -Komplex sogar dann bilden, wenn das Metallatom 18-e-Konfiguration hat. Die offene oder lineare Geometrie wie bei  $\text{H}_3^-$  **37** ist charakteristisch für 3c-4e-Wechselwirkungen, die geschlossene, dreieckige oder side-on-Anordnung dagegen für 3c-2e-Wechselwirkungen wie bei  $\text{H}_3^+$  **2**<sup>[127]</sup>.

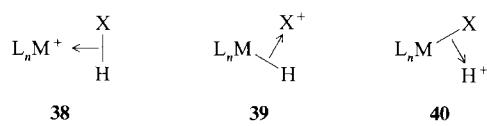


Die X-H-M-Bindung gleicht im wesentlichen einer Wasserstoffbrückenbindung, da das X-Atom gewöhnlich ein elektronegatives Atom (N-Atom), eine elektronegative Gruppe oder ein Kohlenstoff-enthaltender, elektronegativer Substituent ist. Eine sorgfältige Kristallstrukturuntersuchung von  $[\text{Et}_3\text{NH}] [\text{Co}(\text{CO})_4]$  bei 15 K mit Neutronenstrahlen zeigt, daß der  $\text{Co} \cdots \text{H}$ -Abstand 2.613 Å beträgt, also etwas kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (ca. 3 Å) ist und im Bereich der für agostische Komplexe ermittelten  $\text{M} \cdots \text{H}$ -Abstände (1.8–2.8 Å) liegt. Der N-H-Abstand beträgt 1.054 Å und ist etwas größer als der Durchschnittsabstand (1.033 Å aus Neutronenbeugungsexperimenten) in freien  $\text{R}_3\text{NH}^+$ -Ionen; der N-H-Co-Winkel beträgt 180°. Das  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Ion weist verzerrte Tetraedersymmetrie auf; die drei OC-Co-CO-Winkel sind um ca. 6° aufgeweitet, so daß das Ion annähernd  $C_{3v}$ -symmetrisch ist. Das Signal des Brücken-H-Atoms wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 8.31$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  beobachtet; diese chemische Verschiebung unterscheidet sich stark von denen für agostische Komplexe. Ähnliche Beispiele, aber mit kürzeren  $\text{M} \cdots \text{H}$ -Abständen sind bekannt, z.B.  $r(\text{Pt} \cdots \text{H}) = 2.11$  Å in  $[\text{PtBr}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NMe}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NHMe}_2)]$ <sup>[128]</sup>.

## 10. Merkmale von $\sigma$ -Komplexen

Die Strukturen **38**–**40** sind drei mögliche Darstellungsformen für  $[\text{L}_n\text{M}(\text{HX})]$ -Komplexe. In welchem Verhältnis diese gebildet werden, hängt wahrscheinlich von der Elektronegativität des Komplexfragments  $\text{L}_n\text{M}$  sowie der der X- und H-Atome ab. Normalerweise wird das  $\text{L}_n\text{M}$ -Komplexfragment das elektropositivste sein, so daß Struktur **38** vorwiegend vorliegt. In **40** nimmt die Acidität des H-Atoms zu, der prozentuale Anteil an **40** wird jedoch abnehmen, wenn das

$\text{L}_n\text{M}$ -Komplexfragment ein besserer Donor, und damit elektropositiver wird oder wenn das X-Atom elektropositiver wird (z.B. in  $\text{SiHM}$ -Komplexen). Mit **39** ( $\text{X} = \text{SiR}_3$ ) kann für ungestreckte Si-H-M-Komplexe die erhöhte Empfindlichkeit gegenüber einem nucleophilen Angriff am Si-Atom mit der M-H-Einheit als Abgangsgruppe erklärt werden.



Alle  $\sigma$ -Komplexe haben – wie man es für Komplexe mit einer 3c-2e-Bindung erwartet – eine geschlossene oder gebogene Struktur. Um die XY-Gruppe zu binden, muß das Metall koordinativ ungesättigt sein, damit das XY-Elektronenpaar, das die  $\sigma$ -Bindung bildet, aufgenommen werden kann. Bisher muß eines der beiden Atome, X oder Y, ein H-Atom sein, denn dann kann sich die X-H-Bindung stark dem Metallatom nähern und die Rückbindung in das  $\text{XH}-\sigma^*$ -Orbital erfolgen. Zwei Extreme von  $\sigma$ -Komplexen können unterschieden werden: ungestreckte  $\sigma$ -Komplexe, in denen die X-Y-Bindung gegenüber der im freien XY-Molekül nur geringfügig geschwächt ist, und gestreckte  $\sigma$ -Komplexe, in denen die Struktur mehr dem Produkt der oxidativen Addition des XY-Liganden an das Metallatom mit geringer Anziehung zwischen den X- und Y-Atomen ähnelt. Je nach X-Y-Einheit liegen eher ungestreckte (z.B. XY =  $\text{H}_2$  oder  $\text{CH}$ ) oder eher gestreckte (z.B. XY =  $\text{SiH}$  oder  $\text{SnH}$ )  $\sigma$ -Komplexe vor. In ungestreckten  $\sigma$ -Komplexen ist der elektrophile Charakter der XY-Einheit deutlich erhöht. In  $\text{M}(\text{H}_2)$ - und  $\text{C}-\text{H}$ -M-Komplexen zeigt sich dies in der größeren Acidität des H-Atoms, in  $\text{Si}-\text{H}$ -Komplexen in der erhöhten Empfindlichkeit gegenüber einem nucleophilen Angriff am Si-Atom. Auf diese Weise liefert die  $\sigma$ -Komplexierung eine wirksame Methode für die X-Y-Bindungsaktivierung.

## 11. Schlußbetrachtung

Die  $\sigma$ -Komplexierung ist ein weitverbreitetes Phänomen; dennoch befindet sich das Forschungsgebiet noch in einem frühen Entwicklungsstadium. Einige Zusammenhänge konnten durch den Vergleich der verschiedenen Klassen von  $\sigma$ -Komplexen erkannt werden. Obwohl die M-(XY)-Bindungsenergien häufig niedrig sind, kann die  $\sigma$ -Bindung einen großen Effekt auf die Chemie der X-Y-Bindung haben.  $\sigma$ -Komplexe sind häufig Zwischenstufen oder Übergangszustände in Reaktionen wie der oxidativen Addition und der Alkeninsertion; die zusätzliche Stabilisierung durch die Komplexbildung trägt dazu bei, die Aktivierungsenergie für diese Reaktionen zu erniedrigen. Die  $\sigma$ -Komplexierung liefert außerdem eine Möglichkeit, Verbindungen, die anderenfalls koordinativ ungesättigt wären, zu stabilisieren. Die  $\sigma$ -Komplexe sind Zwischenstufen in Reaktionen, in denen die durch die Bindung hervorgerufene erhöhte Elektrophilie die Bindung für einen nucleophilen Angriff aktiviert. Die  $\sigma$ -Komplexierung ermöglicht die Aktivierung der  $\sigma$ -Bindung durch das Metallatom, ohne daß eine oxidative Addition durch  $\sigma$ -Metathese erfolgt. Für Metallatome mit zwei oder mehr d-Elektronen wird dies lediglich ein zusätzlicher Reak-

tionsweg zur oxidativen Addition sein, aber für  $d^0$ -Systeme, bei denen oxidative Additionen nicht durchführbar sind, eine Möglichkeit zur Reaktion. Trotz dieser ist unser Verständnis von der Rolle der  $\sigma$ -Komplexierung in der Chemie noch in einem primitiven Stadium.

Ich möchte mich bei den Professoren M. L. H. Green, O. Eisenstein, J. W. Faller, J. H. Prestegard, R. H. Morris, D. M. Heinekey, M. Saunders und K. W. Zilm für hilfreiche Diskussionen bedanken. Ich danke dem Centre National de la Recherche Scientifique für die Finanzierung eines Besuchs am Laboratoire de Chimie Théoretique in Orsay, wo dieser Übersichtsartikel verfaßt wurde, der National Science Foundation für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten auf diesem Gebiet und meinen Mitarbeitern Maryellen Lavin, Douglas Hamilton, Ana Albéniz, Xiao-Liang Luo und Demetrius Michos, die bei unseren eigenen Arbeiten die meisten Ideen eingebracht haben.

Eingegangen am 25. August 1992 [A 906]

Übersetzt von Dipl.-Chem. Andreas Dierdorf, Mülheim an der Ruhr

- [1] S. C. Forster, A. R. W. McKellar, J. R. Peterkin, J. K. G. Watson, F. S. Pan, M. W. Crofton, T. Oka, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 91–96.
- [2] J. E. McMurry, T. Lectka, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 47–53; G. A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. D. Field, K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, New York, 1987.
- [3] C. A. Nicolaides, E. D. Simandiras, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *196*, 213–219.
- [4] a) G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451–452; b) G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 120–128.
- [5] a) S. A. Jackson, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7203–7207. b) Dies bezieht sich auf die Tatsache, daß  $[L_nM^{N-2}(H_2)]$  und  $[L_nM^N(H_2)]$  von vergleichbarer Stabilität sein können.  $C^4H_4$  dagegen ist weitaus stabiler als  $H_2C^4(H_2)$ .
- [6] R. Nöth, R. Hartwimmer, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2238.
- [7] H. D. Kaesz, W. Fellman, G. R. Wilkes, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2753–2755.
- [8] S. J. LaPlaca, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778–783.
- [9] N. A. Bailey, J. M. Jenkins, R. Mason, B. L. Shaw, *Chem. Commun.* **1965**, 267; K. W. Muir, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 440–447; D. M. Roe, P. M. Bailey, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1273.
- [10] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4754–4755.
- [11] a) F. A. Cotton, T. LaCour, A. G. Stanislawski, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 754–760; b) F. A. Cotton, A. G. Stanislawski, *ibid.* **1974**, *96*, 5074–5082; c) F. A. Cotton, M. Jeremic, A. Shaver, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 543–551.
- [12] M. A. Graham, R. N. Perutz, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *34*, C34–C36; M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2276; R. N. Perutz, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4791–4800.
- [13] a) J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4568; b) W. A. G. Graham, M. J. Bennett, *Chem. Eng. News* **1970**, *48* (24), 75; W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 81–91.
- [14] a) M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395–408; b) M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wang, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1–124.
- [15] U. Schubert, K. Ackermann, B. Worle, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7378–7380; U. Schubert, K. Bahr, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, 357–363.
- [16] R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 95–101.
- [17] P. J. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155–284.
- [18] G. J. Kubas, *J. Less Common Metals* **1991**, *173*, 475–81.
- [19] B. Chase, W. Griffith, R. H. Crabtree, unveröffentlicht.
- [20] K. W. Zilm, R. A. Merrill, M. W. Kummer, G. J. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7837–7839.
- [21] M. Aresta, P. Gioannoccaro, M. Rossi, A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 115–118.
- [22] R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3124–3125.
- [23] L. S. Van der Sluys, J. Eckert, O. Eisenstein, J. H. Hall, J. C. Huffman, S. A. Jackson, T. F. Koetzle, G. J. Kubas, P. J. Vergamini, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4831–4841.
- [24] R. H. Crabtree, M. Lavin, L. Bonneviot, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4032–4037.
- [25] X.-L. Luo, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2788–2791.
- [26] a) K. A. Earl, G. Jia, P. A. Maltby, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3027–3039; b) J. Eckert, A. Albinati, R. P. White, C. Bianchi-
- [27] J. A. K. Howard, S. A. Mason, F. C. Diamond, S. Crennell, P. A. Keller, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1502.
- [28] a) F. A. Cotton, R. L. Luck, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5757; *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 6–8, 2181–2186; F. A. Cotton, R. L. Luck, D. Root, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 43–47; b) P. J. Desrosiers, L. Cai, Z. Lin, R. Richards, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4173–4184; c) D. G. Gusev, A. B. Vymenits, V. I. Bakhmutov, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3116–3118.
- [29] a) X.-L. Luo, J. A. K. Howard, R. H. Crabtree, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, S89–93; X.-L. Luo, H. Liu, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4740–4742. b) Diese entstehen hauptsächlich deshalb, weil gestreckte  $H_2$ -Komplexe eine viel kleinere  $H \cdots H$ -Relaxation als normale  $H_2$ -Komplexe zeigen, denn der Effekt nimmt mit  $r^6(H-H)$  ab.
- [30] L. Brammer, J. A. K. Howard, O. Johnson, T. F. Koetzle, J. L. Spencer, A. M. Stringer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 241–242.
- [31] M. Saunders, Yale University, persönliche Mitteilung, 1991.
- [32] G. R. Haynes, R. L. Martin, P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 28–36.
- [33] a) G. J. Kubas, C. J. Unkefer, B. I. Swanson, E. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7000–7009; b) M. S. Chinn, D. M. Heinekey, N. G. Payne, C. D. Sofield, *Organometallics* **1989**, *8*, 1824–1826; F. M. Conroy-Lewis, S. J. Simpson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 506–507; *ibid.* **1987**, 1675–1676; G. Jia, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 875–883; c) X.-L. Luo, R. H. Crabtree, *ibid.* **1990**, *112*, 6912–6920.
- [34] a) K. Zhang, A. A. Gonzalez, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3627–3632; b) K. Kitaura, S. Obara, K. Morokuma, *ibid.* **1981**, *103*, 2891.
- [35] a) K. A. Earl, G. Jia, P. A. Maltby, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3027–3039; b) G. Jia, R. H. Morris, *ibid.* **1991**, *113*, 875–883.
- [36] C. Bianchini, C. Mealli, M. Peruzzini, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5905–5906.
- [37] a) D. Michos, X.-L. Luo, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4245–4250; b) D. Michos, X.-L. Luo, J. A. K. Howard, R. H. Crabtree, *ibid.* **1992**, *31*, 3914–3916.
- [38] a) T. Hasegawa, Z. Li, S. Parkin, R. McMullan, H. Taube, 29th ICCC, Lausanne, **1992**, Abstract P575; b) M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 986–967; c) W. Kolos, L. Wolniewicz, *ibid.* **1964**, *41*, 3663–3673; d) J.-F. Riehl, Dissertation, Orsay, **1991**.
- [39] J. K. Burdett, O. Eisenstein, S. A. Jackson in *Transition Metal Hydrides* (Hrsg. A. Dedieu), VCH, Weinheim, **1991**, S. 149.
- [40] a) D. M. Heinekey, N. G. Payne, G. K. Schulte, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2303–2305; b) K. W. Zilm, D. M. Heinekey, J. M. Millar, N. G. Payne, P. Demou, *ibid.* **1989**, *111*, 3088–3089; D. M. Heinekey, J. M. Millar, T. F. Koetzle, N. G. Payne, K. W. Zilm, *ibid.* **1990**, *112*, 909–919; c) D. H. Jones, J. A. Labinger, D. P. Weitekamp, *ibid.* **1989**, *111*, 3087–3088; d) H. H. Limbach, G. Scherer, M. Maurer, B. Chaudret, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1414–1418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1369–1372; e) D. M. Heinekey, University of Washington, persönliche Mitteilung, **1992**.
- [41] J. P. Collman, J. E. Hutchinson, P. S. Wagenknecht, N. S. Lewis, M. A. Lopez, R. Guillard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8206–8208.
- [42] a) Z. Lin, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4262–4265; b) *Organometallics* **1992**, *11*, 3801–3804.
- [43] U. E. Bucher, T. Lengweiler, D. Nanz, W. von Philipsborn, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 573–574, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 548–549.
- [44] J. K. Burdett, M. R. Pourian, *Organometallics* **1987**, *6*, 1684–1691.
- [45] a) E. B. Moore, L. L. Lohr, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1329–1334; b) T. D. Getman, J. A. Krause, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2398–2399.
- [46] A. R. Siedle, X.-L. Luo, L. Wisniewski, K. W. Zilm, E. Clot, P. Maitre, O. Eisenstein, unveröffentlicht.
- [47] F. Maseras, M. Duran, A. Lledós, J. Bertrán, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2922–2928.
- [48] J. M. Millar, R. V. Kastrup, M. T. Melchior, I. T. Horvath, C. D. Hoff, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9643–9645.
- [49] C. Bianchini, C. Bohanna, M. A. Esteruelas, P. Frediani, A. Meli, L. A. Oro, M. Peruzzini, *Organometallics* **1992**, *11*, 3837–3844.
- [50] a) M. S. Chinn, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5166–5175; b) G. Parkin, J. E. Bercaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 255–257.
- [51] M. S. Chinn, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5865–5867.
- [52] G. Jia, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 581–582.
- [53] E. Buncel, B. Menon, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4457–4461.
- [54] S. S. Kristjansdottir, J. R. Norton in *Transition Metal Hydrides* (Hrsg.: A. Dedieu), VCH, Weinheim, **1992**, Kap. 9.
- [55] O. B. Ryan, M. Tilset, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2618–2626.
- [56] R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1471–1478.
- [57] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271–1285; *ibid.* **1991**, *30*, 1980–1985.
- [58] S. P. Nolan, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8538–8540.

- [59] F. Wochner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 65–75.
- [60] A. A. Gonzalez, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4295–4297.
- [61] C. Bianchini, C. Mealli, A. Melh, M. Peruzzini, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8725.
- [62] X. L. Luo, D. Michos, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1370–1375.
- [63] P. Hamon, L. Toupet, J.-R. Hamon, C. Lapinte, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 49–58.
- [64] J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, R. T. Hembre, N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1294–1295.
- [65] A. C. Albéniz, D. M. Heinekey, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3632–3635.
- [66] a) W. D. Harman, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2261–2263; b) F. A. Cotton, R. L. Luck, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2181–2186.
- [67] a) J. R. Lancaster, *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*, VCH, Weinheim, 1988; b) L. E. Efros, H. H. Thorn, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1992**, *21*, 1722–1732; 17 wird nicht zu einer  $\text{Ni}^{II}\text{L}^{+}$ -Spezies reduziert; c) R. H. Crabtree, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *125*, L7.
- [68] M. A. Graham, R. N. Perutz, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *34*, C34–C36; R. N. Perutz, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4791–4796; S. P. Church, F.-W. Grevels, H. Hermann, K. Schaffner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, *30*; R. K. Upmacis, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3645–3651; R. L. Sweany, *ibid.* **1986**, *108*, 6986–6991; R. L. Seavey in *Transition Metal Hydrides* (Hrsg.: A. Dedieu), VCH, Weinheim, 1991, S. 65–101.
- [69] a) E. P. Wasserman, C. B. Moore, R. G. Bergman, *Science* **1992**, *255*, 315–318; b) C. E. Brown, Y. Ishikawa, P. A. Hackett, D. M. Rayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2530–2536; G. K. Yang, K. S. Peters, V. Vaida, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 566–568; J. K. Klassen, M. Selke, A. A. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1267–1268; c) R. A. Periana, R. G. Bergman, *ibid.* **1986**, *108*, 7332–7346.
- [70] R. M. Bullock, C. E. L. Headford, S. E. Kegley, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 727–729.
- [71] G. L. Gould, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5502–5504.
- [72] a) M. J. Burk, M. P. McGrath, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 620; b) Ein Alkankomplex als Zwischenstufe kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.
- [73] a) R. H. Crabtree, E. M. Holt, M. E. Lavin, S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1986–1992; b) H. B. Bürgi, J. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 153–161.
- [74] a) N. Koga, K. Morokuma, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 823–842; b) T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10557–10563; c) N. Koga, K. Kitaura, S. Obara, K. Morokuma, *ibid.* **1985**, *107*, 7109–7112.
- [75] a) R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7726–7727; *ibid.* **1977**, *99*, 5225–5226; b) M. Saunders, M. H. Jaffe, P. Vogel, *ibid.* **1971**, *93*, 2558–2559.
- [76] a) N. Koga, K. Morokuma in *Transition Metal Hydrides* (Hrsg.: A. Dedieu), VCH, Weinheim, 1991, S. 185–233; b) M. Brookhart, W. Laman, M. B. Humphrey, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2117–2126.
- [77] G. F. Schmidt, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1443–1444.
- [78] a) H. Krauledat, H. H. Brintzinger, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1459–1460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1412–1413; b) W. E. Piers, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9406–9407; c) L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, R. H. Grubbs, *ibid.* **1985**, *107*, 3377–3378; d) J. D. Fellman, R. R. Schrock, D. D. Traficante, *Organometallics* **1982**, *1*, 481–484.
- [79] a) A. J. Canty, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 83; b) J. Low, W. A. Goddard, *Organometallics* **1986**, *5*, 609.
- [80] A. C. Albéniz, G. K. Schulte, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1992**, *11*, 242–249.
- [81] T. S. Peng, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4174–4181.
- [82] P. B. Hitchcock, J. A. K. Howard, M. F. Lappert, S. Prashkar, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *437*, 177–189, zit. Lit.
- [83] a) J. W. Bruno, G. M. Smith, T. J. Marks, C. K. Fair, A. J. Schultz, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 40–56; b) T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *ibid.* **1982**, *104*, 3725–3727; H. Mauermann, P. N. Swepston, T. J. Marks, *Organometallics* **1985**, *4*, 200–202.
- [84] a) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1410; b) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98–104.
- [85] A. Albinati, P. S. Pregosin, F. Wombacher, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1812–1817; F. Neve, M. Ghedini, A. Crispini, *Organometallics* **1992**, *11*, 3324–3327.
- [86] S. S. Kristjansdottir, A. E. Moody, R. T. Weberg, J. R. Norton, *Organometallics* **1988**, *7*, 1983–1987.
- [87] W. E. Broderick, K. Kanamori, R. D. Willett, J. I. Legg, *Inorg. Chem.* **1990**, *30*, 3875–81; K. Kanamori, W. E. Broderick, R. F. Jordan, R. D. Willett, J. I. Legg, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7122–7124.
- [88] A. E. Shilov, *The Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Riedel, Dordrecht, 1984.
- [89] L. A. Kusch, V. V. Lavrushko, Y. S. Misharin, A. P. Moravskii, A. E. Shilov, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 729–733.
- [90] J. Hanotier, P. Cameron, M. Hanotier-Bridoux, P. de Radzitsky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 2247–2252; J. Hanotier, M. Hanotier-Bridoux, *J. Mol. Catal.* **1981**, *12*, 133–147.
- [91] T. J. Meyer, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 221C; H. H. Thorp, J. E. Sarneski, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9249–9250.
- [92] J. E. Sarneski, R. H. Crabtree, unveröffentlicht.
- [93] B. D. James, M. G. Wallbridge, *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, *11*, 99–231.
- [94] R. Bau, H. S. H. Yuan, M. V. Baker, L. D. Field, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *114*, L27–L28.
- [95] U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151–187; U. Schubert, J. Müller, H. G. Alt, *Organometallics* **1987**, *6*, 469–472.
- [96] K. Colomer, R. J. P. Corriu, C. Manzin, A. Vioux, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 368–373.
- [97] U. Schubert, G. Scholz, J. Müller, K. Ackermann, B. Wörle, R. F. D. Stansfield, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 303–326.
- [98] a) J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2006–2026; b) H. Rabaa, J.-Y. Saillard, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 397–413.
- [99] D. M. Hester, J. Sun, A. W. Harper, G. K. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5234–5240.
- [100] S. Zhang, G. R. Dobson, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6908–6926.
- [101] X.-L. Luo, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2527–2535.
- [102] a) M. A. Esteruelas, L. A. Oro, C. Valero, *Organometallics* **1991**, *10*, 462–466; b) M. Drieß, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1514–1516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1510–1513.
- [103] X.-L. Luo, G. K. Schulte, P. Demou, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4268–4273.
- [104] X.-L. Luo, D. Baudry, P. Boydell, M. Nierlich, M. Ephritikhine, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1511–1517.
- [105] D. Lin, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2569–2572.
- [106] H.-G. Woo, J. F. Walzer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047–7055; K. I. Gell, B. Posin, J. Schwartz, G. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1846–1855.
- [107] U. Schubert, E. Kunz, B. Harkers, J. Willnecker, J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2572–2574; H. Piana, U. Kirchgassner, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 743–756, zit. Lit.
- [108] A. Albinati, F. Lanza, M. Pasquali, M. Sommovigo, P. Leoni, P. S. Pregosin, H. Rüegger, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4690–4692.
- [109] M. Y. Darenbourg, W. F. Liaw, C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8051–8052.
- [110] R. Bau, R. G. Teller, S. W. Kirtley, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 176–183.
- [111] A. Musco, R. Nägli, L. M. Venanzi, A. Albinati, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, C15.
- [112] I. D. Salter, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 249–343.
- [113] H. Lehner, D. Matt, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6825–6827.
- [114] a) A. Albinati, F. Demartin, P. Jamser, L. F. Rhodes, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2115–2125; b) F. Bachechi, L. M. Venanzi, *ibid.* **1985**, *107*, 1760–1761.
- [115] a) L. F. Rhodes, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 259–260; b) T. H. Lemmen, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Angew. Chem.* **1986**, *109*, 267–269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 262–264; L. F. Rhodes, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1759–1760; c) L. F. Rhodes, R. L. Bansemier, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem. Acta* **1992**, *191*, 31–34.
- [116] B. D. Alexander, A. M. Muetting, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1313–1319.
- [117] D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 171–191.
- [118] K. Burgess, B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis, P. R. Raithby, S. N. A. B. Syed-Mustaffa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 455–457, zit. Lit.
- [119] J. E. Ellis, R. A. Faltynek, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1801.
- [120] A. Albinati, H. Lehner, L. M. Venanzi, M. Wolfer, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3933–3939.
- [121] M. J. Burk, B. Segmuller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1987**, *6*, 2241–2246.
- [122] R. H. Crabtree, R. P. Dion, D. J. Gibbons, D. V. McGrath, E. M. Holt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7222–7727.
- [123] F. W. C. Benfield, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1325–1332; P. Eilbracht, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2211–2218, zit. Lit.
- [124] J. J. Bour, R. P. F. Kanter, P. P. Schlebos, J. J. Steggerda, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 211–220; R. P. F. Kanter, P. P. Schlebos, W. P. Bosman, H. J. Behm, J. J. Steggerda, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4034–4037.
- [125] M. A. Aubart, L. H. Pignolet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7901–7903.
- [126] L. Brammer, J. M. Charnock, P. L. Coggins, R. J. Goodfellow, A. G. Orpen, T. F. Koetzle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1789–1798; L. Brammer, M. C. McCann, R. M. Bullock, R. K. McMullan, P. Sherwood, *Organometallics* **1992**, *11*, 2339–2345.
- [127] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**, S. 98.
- [128] I. C. M. Wehman-Ooyevaar, D. M. Grove, H. Kooiman, P. van der Sluis, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9916.