

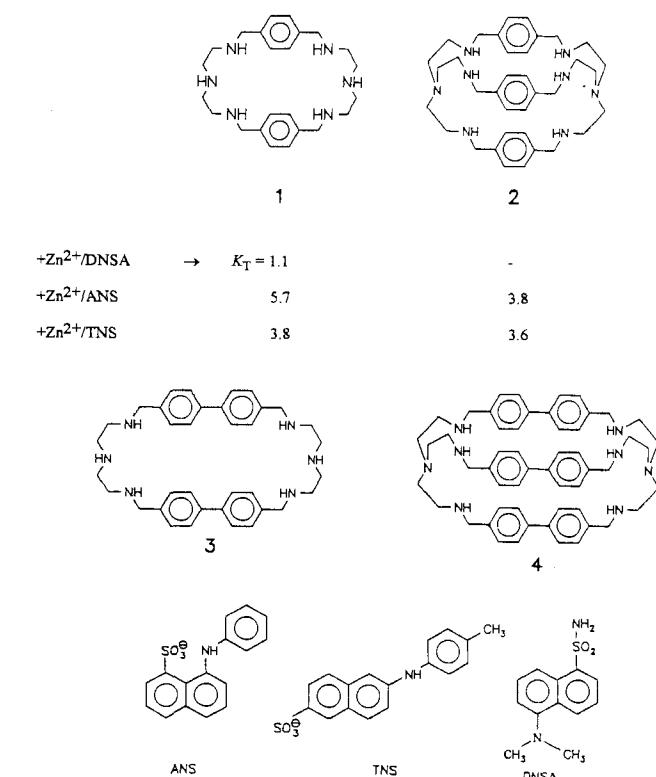
- [3] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364.
- [4] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.
- [5] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. R. Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 717.
- [6] R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, M. R. Bond, C. J. Carrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2070.
- [7] N. S. Hosmane, L. Jia, H. Zhang, J. W. Bausch, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3793.
- [8]  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K, bezogen auf den externen Standard TMS): **1**:  $\delta = 5.0\text{--}3.8$  (br, 3H; basales BH,  $^1\text{J}(\text{H}, ^{11}\text{B})$ : nicht aufgelöst), 0.97 (s, 9H;  $\text{CMe}_3$ ), 0.16 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), das Signal des apicalen BH konnte nicht bestimmt werden; **2**:  $\delta = 4.8\text{--}3.6$  (br, 3H; basales BH,  $^1\text{J}(\text{H}, ^{11}\text{B})$ : nicht aufgelöst), 0.32 (s, 18H;  $\text{SiMe}_3$ ), das Signal des apicalen BH konnte nicht bestimmt werden;  $^{11}\text{B-NMR}$  (64.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K, bezogen auf den externen Standard  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ): **1**:  $\delta = 16.6$  (d, 1B; basales BH,  $^1\text{J}(\text{H}, ^{11}\text{B}) = 164.8$  Hz), 11.3 (d, 2B; basales BH,  $^1\text{J}(\text{H}, ^{11}\text{B}) = 146.5$  Hz, -38.0 (d, 1B; apicales BH,  $^1\text{J}(\text{H}, ^{11}\text{B}) = 174.0$  Hz); **2**:  $\delta = 11.1$  (d, 3B; basales BH,  $^1\text{J}(\text{H}, ^{11}\text{B})$ : nicht aufgelöst), -31.9 (d, 1B; apicales BH,  $^1\text{J}(\text{H}, ^{11}\text{B}) = 156.3$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K, bezogen auf den externen Standard TMS): **1**:  $\delta = 105.01$  (s, br, Käfig-Kohlenstoff-Atome), 30.62 (q, Me,  $^1\text{J}(\text{H}, ^{13}\text{C}) = 121.09$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}, ^{13}\text{C}) = 6.43$  Hz), 29.68 (s, br,  $\text{CMe}_3$ ), 0.81 (q,  $\text{SiMe}_3$ ,  $^1\text{J}(\text{H}, ^{13}\text{C}) = 117.69$  Hz); **2**:  $\delta = 108.67$  (s, br, Käfig-Kohlenstoff-Atome), 0.33 (q,  $\text{SiMe}_3$ ,  $^1\text{J}(\text{H}, ^{13}\text{C}) = 121.27$  Hz); IR ( $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{CDCl}_3$  vs.  $\text{CDCl}_3$ ): **1**: 2564.3 (s) [ $\nu(\text{B-H})$ ]; **2**: 2563.8 (s) [ $\nu(\text{B-H})$ ]. Massenspektroskopische Analysen (hochauflösendes Electron Impact (HREI) Peak Match): theoretische Masse von **1** ( $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_{31}^{+} \text{B}_4^{28}\text{Si}_2^{69}\text{Ga}^{+}$ ):  $m/z$  344.1599, gemessene Masse:  $m/z$  344.1593; **2** ( $^{12}\text{C}_{16}\text{H}_{44}^{+} \text{B}_8^{28}\text{Si}_4^{69}\text{Ga}_2^{+}$ ):  $m/z$  574.1779, gemessene Masse:  $m/z$  574.1765. Elementaranalyse für  $\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{B}_4\text{Si}_2\text{Ga}$  **1**, ber. (gef.): C 41.85 (41.38), H 9.00 (9.28); für  $\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{B}_8\text{Si}_4\text{Ga}_2$  **2**, ber. (gef.): C 33.43 (33.42), H 7.66 (7.25).
- [9] N. S. Hosmane, K.-J. Lu, H. Zang, L. Jia, A. H. Cowley, M. A. Mardones, *Organometallics* **1991**, *10*, 963.
- [10] Kristallographische Daten von **2**:  $\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{B}_8\text{Si}_4\text{Ga}_2$ ,  $M = 574.8$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.986(4)$ ,  $b = 11.836(4)$ ,  $c = 14.616(5)$  Å,  $\alpha = 92.16(3)$ ,  $\beta = 103.75(3)$ ,  $\gamma = 116.13(3)$ °,  $V = 1631(1)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.167 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.798 \text{ mm}^{-1}$ . Von 3706 auf einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer gesammelten Daten waren 3477 Reflexe unabhängig, von denen 2069 als beobachtet eingestuft wurden [ $I > 6.0\sigma(I)$ ]. Die Daten wurden Lorentz-, polarisations- und absorptionskorrigiert. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode auf PC-Computern mit SHELXTL-Plus (G. M. Sheldrick, Structure Determination Software Program Package, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, USA, 1990) gelöst. Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. H-Atome des Carboran-Käfigs wurden mit Differenz-Fourier-Analysen lokalisiert, Methyl-H-Atome wurden nach dem Riding Model verfeinert. Die Verfeinerung von **2** konvergierte bei  $R = 0.0388$ ,  $wR = 0.0468$  und  $\text{GOF} = 1.03$  für die beobachteten Reflexe. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58693 angefordert werden.
- [11] C. R. Pulham, A. J. Downs, M. F. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5149.
- [12] P. L. Baxter, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 807.
- [13] A. Decken, University of Texas, Austin, persönliche Mitteilung.
- [14] Wir danken einem Gutachter für diesen Hinweis.
- [15] A. K. Saxena, H. Zhang, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, A. H. Cowley, unveröffentlicht.

## Komplexe aus Polyazacyclophanen, Fluoreszenzindikatoren und Metallkationen – ein Beispiel für Allosterie durch Ringkontraktion\*\*

Ralf Baldes und Hans-Jörg Schneider\*

Synthetische Wirt-Gast-Systeme lassen sich verhältnismäßig einfach so konzipieren, daß sie im Rezeptor mehrere konformativ stark gekoppelte Bindungszentren auch für organische Substrate enthalten<sup>[1]</sup>. Wir berichten hier über ternäre Komplexe, bei welchen die zu einem lipophilen Gastmolekül räumlich passende Cavität durch Kontraktion eines Hohlraums erreicht wird, welche ihrerseits durch Bindung von Metallkationen eingeleitet wird.

Die nach Literaturvorschriften<sup>[2]</sup> hergestellten Polyazacyclophane **1** und **2** (Schema 1) zeigen in molekülmechanischen Simulationen (CHARMM-Kraftfeld<sup>[3]</sup>) in Abwesenheit von kom-



Schema 1. Strukturen der Wirtliganden **L** und Gastmoleküle **G** (Fluoreszenzindikatoren) mit Angabe der Gleichgewichtskonstanten (in Einheiten von  $10^{-3} \text{ M}^{-1}$ , Wasser, 25 °C) für die Ternärkomplexe **1** · **G** ·  $\text{Zn}^{2+}$ .

plexierenden Metallkationen eine nahezu sphärische Gestalt mit einem weiten Hohlraum (Abb. 1 a). Erst die Bindung z.B. von Zink-Ionen an den Ethylenamidinheiten führt zu engeren und stärker anisotropen Cavitäten (Abb. 1 b), welche Gastmoleküle vom Naphthalin-Typ, optimal einzuhüllen vermögen (Schema 2, Abb. 1 c). Die für die Ausbildung des engeren Hohl-

[\*] Prof. Dr. H.-J. Schneider, Dipl.-Chem. R. Baldes  
Fachrichtung Organische Chemie der Universität des Saarlandes  
D-66144 Saarbrücken  
Telefax: Int. + 681/302-4105

[\*\*] Supramolekulare Chemie, 49. Mitteilung. Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Gutachtern für wertvolle Literaturhinweise.  
48. Mitteilung: H.-J. Schneider, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 227.

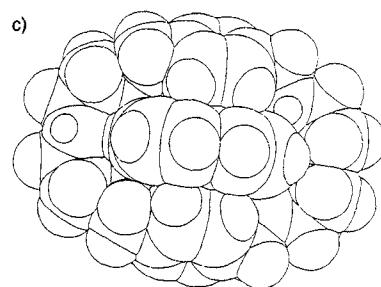
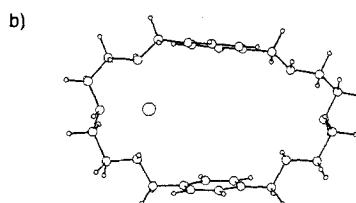
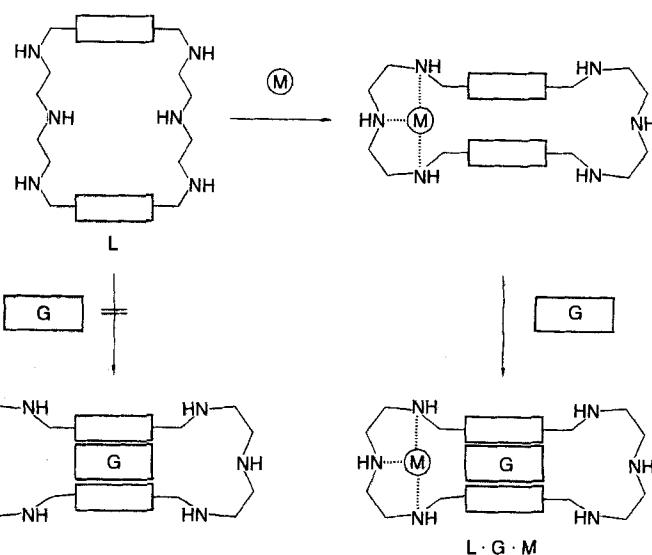
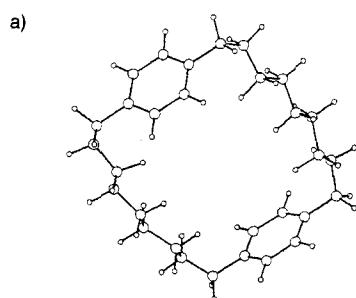


Abb. 1. Kraftfeld-optimierte (CHARMM [3])-Strukturen von a) Wirt 1 ohne Metall-Ion, b) 1 mit einem Zink-Ion, c) Komplex aus 1 · ANS ·  $Zn^{2+}$ ; Kalottenmodell, sichtbar ist der in der Cavität eingeschlossene Naphthalinring.

raums notwendige Spannungsenergie wird durch die Komplexbildungsenergie von Metallkomplexen entsprechender Polyaminliganden, die hohe Stabilitätskonstanten<sup>[4]</sup> haben, aufgebracht. Leider sind die Komplexe von neuen Derivaten von **1** und **2** mit Biphenyl- statt Benzoleinheiten (**3** bzw. **4**, Schema 1) zu unlöslich, so daß wir hier nur die allosterischen Eigenschaften der bekannten<sup>[2]</sup> Polyazacyclophane **1** und **2** diskutieren. Wegen der geringen Löslichkeit dieser Systeme konnten die Komplexierungen auch nicht NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Dagegen konnten fluoreszenzspektroskopisch mit geeigneten Indikatoren<sup>[5]</sup> (ANS (8-Anilinonaphthalin-1-sulfosäure), TNS (6-p-Toluidino)-2-naphthalinsulfosäure), DNSA (5-Dimethylamino-naphthalin-1-sulfonamid), Schema 1) die erwarteten kooperativen Effekte quantifiziert werden, was gleichzeitig neue Möglichkeiten für die Detektion z.B. von Zink-Ionen in wäßriger Lösung eröffnet.

Zugabe einer Lösung von **1** ( $5 \times 10^{-3}$  M, liegt bei pH 7.0 als  $1 \cdot 4H^+$  vor) mit  $ZnCl_2$  (ebenfalls  $5 \times 10^{-3}$  M) zu einer Lösung des Fluoreszenzfarbstoffs DNSA ( $10^{-5}$  M) in Wasser bei pH 7.0 führte zu einer erheblichen Erhöhung der Fluoreszenzemission  $F$ ; aus der Sättigungskurve (Abb. 2) ließ sich durch nichtlineare Anpassung auf der Grundlage eines 1:1-Modells für die Bildung des Ternärkomplexes  $L \cdot G \cdot M$  ( $1 \cdot DNSA \cdot Zn^{2+}$ ) eine Konstante  $K_T = 1.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  mit einer Streuung von etwa 8 % berechnen. Die auf die Zugabe von **1** alleine zurückgehende Erhöhung von  $F$  betrug maximal 4 % in Vergleich zu den durch Bildung des Ternärkomplexes erhaltenen Effekten; sie wurde auf der Grundlage entsprechender Eichgeraden ( $r > 0.99$ ) dennoch bei der Berechnung berücksichtigt, ebenso die geringfügige Abnahme der DNSA-Konzentration während der Titration.

Schema 2. Prinzip der Ternärkomplexbildung durch Kontraktion der metallfreien Makrocyclen L nach Zusatz von Metall-Kationen M.

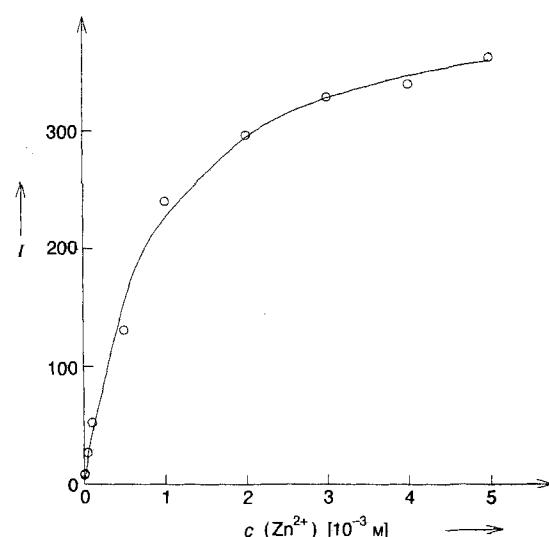


Abb. 2. Komplextitration von DNSA ( $10^{-5}$  M) mit einer 1:1-Mischung aus **1** und  $ZnCl_2$  (je  $5 \times 10^{-3}$  M; Wasser, 25 °C, pH 7.0); Fluoreszenzintensität in relativen Einheiten; Meßpunkte (korrigiert, siehe Text) und nichtlineare Anpassung für einen 1:1:1-Komplex (durchgezogene Kurve).

Kontrollversuche zeigten, daß sowohl  $Zn^{2+}$  wie **1** allein auf die  $F$ -Werte von DNSA einen vernachlässigbaren Effekt haben, so daß die Komplexierung von DNSA in Abwesenheit des allosterisch wirkenden Metall-Ions unmeßbar klein ist. Anhand der mit **1** und DNSA allein erhaltenen, kaum den statistischen Fehler übersteigende Erhöhung von  $F$  kann der Maximalwert der Bildungskonstanten des Binärkomplexes in Abwesenheit von Metall-Ionen zu  $K_B \leq 5-10 \text{ M}^{-1}$  abgeschätzt werden. Damit zeigt der mit dem Ternärkomplex gefundene Wert der relativen Konstanten von mindestens  $K_{rel} = K_T/K_B = 10^2$  eine höhere Kooperativität an als in mehreren anderen synthetischen Systemen<sup>[1]</sup>. In allosterischen Proteinen wird ebenfalls ein meist deutlich kleinerer Wert gefunden<sup>[6]</sup>.

Alle verwendeten Wirtmoleküle L haben Bindungszentren für zwei Metall-Ionen M. Tatsächlich weist eine UV/Vis-Titration mit  $CuSO_4$  auf die Zusammensetzung  $M_2L$  hin, besonders deutlich mit dem stärker bindenden Tricyclus **2** (Abb. 3). Dagegen

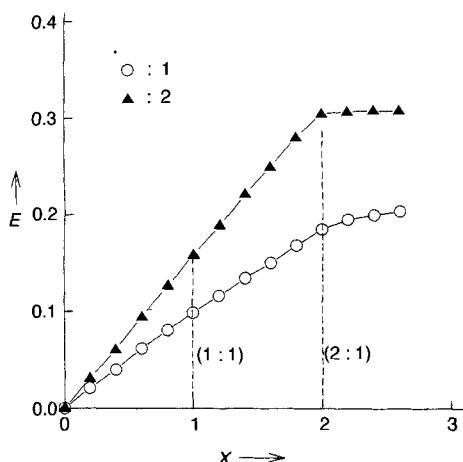


Abb. 3. Abhängigkeit der UV/Vis-Extinktion vom Molverhältnis  $X \text{ Cu}^{2+}/\text{Ligand}$ ; diese zeigt eine 2:1( $M_2L$ )-Stöchiometrie für die Komplexe von  $\text{Cu}^{2+}$  mit 1 und 2; Extinktion bei 620 nm (für 1,  $\epsilon = 91.9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) bzw. bei 860 nm (für 2,  $\epsilon = 154$ ).

ergab sowohl die zuvor diskutierte Komplextitration (Abb. 2) wie auch ein getrenntes Experiment (Abb. 4), daß ein Ternärkomplex mit *einem* Metall-Ion die dominierende Spezies ist. Daß die gleichzeitige Einlagerung eines organischen Substrats im Ternärkomplex zu einer Deformation des zweiten Metallbindungs-Zentrums führt, ist in Einklang mit molekulärmechanischen Simulationen, welche die Instabilität eines entsprechenden  $L \cdot G \cdot 2M$  (**1** · DNSA · 2  $\text{Zn}^{2+}$ )-Komplexes zeigen. Insofern ist das geschilderte System positiv kooperativ bezüglich des Ternärkomplexes, jedoch negativ kooperativ bezüglich eines denkbaren Quartärkomplexes  $L \cdot G \cdot 2M$  (**1** · DNSA · 2  $\text{Zn}^{2+}$ ).

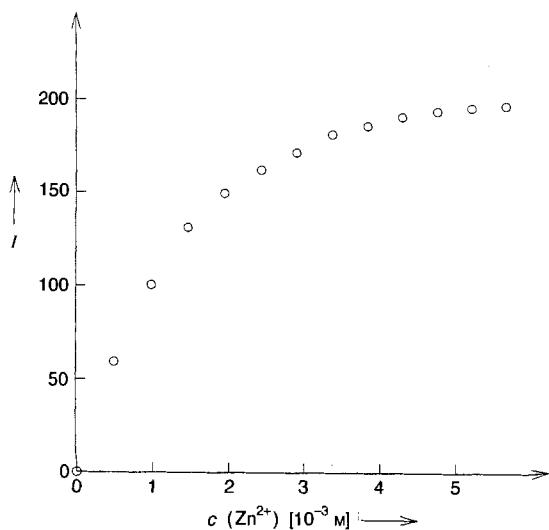


Abb. 4. Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität einer Mischung aus  $\text{ZnCl}_2$ , DNSA ( $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) und **1** ( $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) von der  $\text{ZnCl}_2$ -Konzentration; sie zeigt die 1:1:1-( $L \cdot G \cdot M$ )-Stöchiometrie des Ternärkomplexes (weitere Informationen siehe Legende zu Abb. 2).

Die anionischen Substituenten der Indikatoren ANS und TNS sollten zu einer weiteren Erhöhung der Kooperativität führen. Während der Ternärkomplex mit dem elektroneutralen DNSA auf nur solvophoben und/oder van-der-Waals-Bindungskräften durch allosterisches Schließen der lipophilen Tasche beruht, können bei Einlagerung von geladenen Substraten wie ANS und

TNS elektrostatische Zusatzkräfte im Sinne einer Cokomplexiierung wirken. Tatsächlich zeigen die entsprechenden Konstanten, welche ähnlich wie die für DNSA nach Aufstellung von Eichgeraden aus Sättigungskurven ermittelt wurden, eine Erhöhung der Bildungskonstanten des Ternärkomplexes um das Vier- bis Sechs-fache (Schema 1), wodurch die mit ANS und TNS beobachteten Kooperativitäten auf mindestens etwa  $K_{\text{rel}} = 10^3$  ansteigen. (Löslichkeitsprobleme limitierten die Messungen auf die Ermittlung der in Schema 1 aufgeführten Konstanten.)

Eine mögliche Anwendung der Ternärkomplexe liegt in der Ausnutzung der hohen Empfindlichkeit fluoreszenzspektroskopischer Methoden zur Bestimmung der Konzentration von Metall-Ionen. Abbildung 5 zeigt, daß  $\text{Zn}^{2+}$ -Konzentrationen im Bereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-4} \text{ M}$  direkt proportional der Fluoreszenzintensität sind.

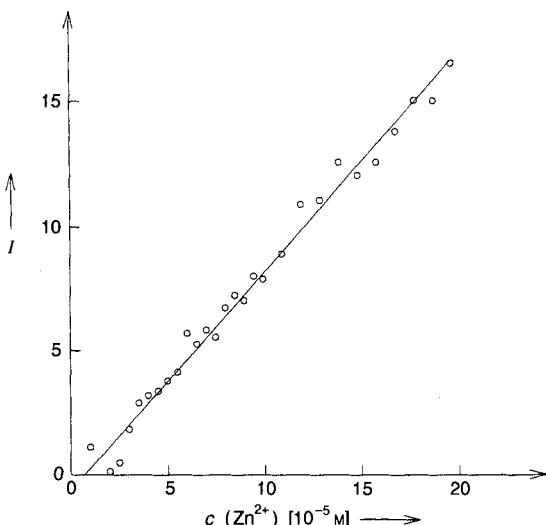


Abb. 5. Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität einer Mischung aus  $\text{ZnCl}_2$ , DNSA ( $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) und **1** ( $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) von der  $\text{ZnCl}_2$ -Konzentration (maximal  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) (weitere Informationen siehe Legende zu Abb. 2).

Die in synthetischen Komplexen realisierbare gezielte konformative Kopplung zwischen heterotopen Bindungszentren sollte die Entwicklung allosterischer Systeme mit potentiellen technischen und biologisch-medizinischen Anwendungen ermöglichen, welche eine erheblich stärkere Kooperativität aufweisen als sie in Biopolymeren möglich ist.

Eingegangen am 23. Juli,  
veränderte Fassung am 25. Oktober 1994 [Z 7165]

**Stichworte:** Allosterie · Azacyclophane · Fluoreszenzindikatoren · Wirt-Gast-Chemie

[1] Frühere Arbeiten über allosterische Wirt-Gast-Komplexe mit organischen Substraten: a) F. Diederich, M. R. Heester, M. A. Uyeki, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1705; b) H.-J. Schneider, D. Ruf, *ibid.* **1990**, *102*, 1192 bzw. **1990**, *29*, 1159; c) P. Scrimin, P. Tecilla, U. Tonellato, N. Vignaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 449; d) R. B. Sijbesma, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6695; e) M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1472; f) H.-J. Schneider, F. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 490; g) M. Inouye, T. Konishi, K. Isagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8091; h) H.-J. Schneider, D. Güttes, U. Schneider, *ibid.* **1988**, *110*, 6449; i) J.-L. Pierre, G. Gagnaire, P. Chautems, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 217; G. Gagnaire, G. Gellon, J.-L. Pierre, *ibid.* **1988**, *29*, 933; j) P. Marsau, H. Andrianatoandro, T. Willms, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, H. Hopf, R. Utermöhlen, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1441; k) H. Bauer, J. Briare, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6175; H. Bauer, V. Matz, M. Lang, C. Krieger, H. A. Staab, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1993, zit. Lit.

- [2] D. Chen, A. E. Martell, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 6895, zit. Lit.  
[3] A. T. Brünger, M. Karplus, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 54.  
[4] P. Paoletti, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 492, zit. Lit.  
[5] Verwendung von Fluoreszenzfarbstoffen zum Studium von Cyclophan-Einschlußverbindungen: K. Odashima, K. Koga in *Cyclophanes*, Vol. 2 (Hrsg.: P. N. Kuhn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York, **1983**, S. 629–677; I. Tabushi, K. Yamamura, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *113*, 145; Y. Murakami, *ibid.* **1983**, *115*, 107.  
[6] In Proteinen gilt bereits eine Kooperativität mit  $K_{rel} > 10$  als stark: G. H. Czerlinski, *Biophys. Chem.* **1989**, *34*, 169, zit. Lit.

## Struktur und Bindungsverhältnisse der Übergangsmetall-Diwasserstoffkomplexe $[M(CO)_5(H_2)]$ ( $M = Cr, Mo, W$ )\*\*

Stefan Dapprich und Gernot Frenking\*

Professor Paul von Ragué Schleyer  
zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit der Synthese der ersten stabilen Diwasserstoffkomplexe  $[W(CO)_3(PR_3)_2(\eta^2 - H_2)]$  ( $R = c\text{-C}_6H_{11}(Cy)$ ,  $iPr$ ) durch Kubas et al.<sup>[1]</sup> im Jahr 1984<sup>[1a]</sup> wurde eine beachtliche Zahl theoretischer und experimenteller Untersuchungen über die Strukturen und Eigenschaften von Übergangsmetall-Diwasserstoffkomplexen publiziert<sup>[2]</sup>. Obwohl Diwasserstoffkomplexe eine wichtige Rolle als Intermediate in katalytischen Hydrierungen spielen, weiß man relativ wenig über ihre Geometrien und Bindungsstärken. Die exakte experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie der  $L_nM-H_2$ -Einheit ist wegen der selbst bei sehr tiefen Temperaturen extrem niedrigen Barriere für die Rotation des  $H_2$ -Liganden um die  $M-H_2$ -Achse sehr schwierig, da die Libration des  $H_2$  zu einer scheinbaren H-H-Bindungsverkürzung führt<sup>[2, 3]</sup>. Die Neutronenbeugung ergab bei einigen Komplexen überraschend ähnliche H-H-Abstände von  $0.82 \text{ \AA}$ <sup>[2-4]</sup>, während neuere experimentelle Untersuchungen von Diwasserstoffkomplexen H-H-Abstände von  $> 1.0 \text{ \AA}$  erbrachten<sup>[5]</sup>.

Noch schwieriger als Geometriebestimmungen sind Messungen der  $M-H_2$ -Bindungsenergie. Ishikawa et al.<sup>[6a]</sup> schätzten aus der Lebensdauer mehrerer  $[W(CO)_5L]$ -Komplexe eine W-L-Bindungsenergie von  $> 16 \text{ kcal mol}^{-1}$  für  $L = H_2$  ab. Die Metall-Ligand-Bindungsenthalpie für  $H_2$  in  $[W(CO)_3(PCy_3)_2(H_2)]$  wurde durch Lösungskalorimetrie von Gonzalez et al.<sup>[6b]</sup> zu  $\Delta H = 9.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt. Eine quantenmechanische Studie von Paccioni<sup>[7]</sup> ergab für  $[Cr(CO)_5(H_2)]$  eine Dissoziationsenergie von  $9.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Dieser Wert stammt jedoch lediglich aus Hartree-Fock(HF)-Rechnungen mit partiell optimierten Geometrien.

Die Carbonylkomplexe  $[M(CO)_5(H_2)]$  sind als Stammverbindungen der Diwasserstoffkomplexe sehr gut zur detaillierten Untersuchung der Bindungsverhältnisse zwischen Metallkomplexfragment und  $H_2$  geeignet. Die Chromverbindung  $[Cr(CO)_5(H_2)]$  ist von besonderem Interesse, da sie als Intermediat in der Wassergas-Reaktion postuliert wird<sup>[8]</sup>. IR-spektroskopische Charakterisierungen der Komplexe  $[M(CO)_5(H_2)]$

( $M = Cr, Mo, W$ ) in einer Xenon-Matrix sind verfügbar<sup>[9]</sup>; Gleichgewichtsgeometrien und Bindungsenergien kennt man jedoch nicht. Wir konnten kürzlich zeigen, daß die mit der MP2-Methode berechneten Geometrien und die auf CCSD(T)-Niveau in Kombination mit Pseudopotentialmethoden berechneten Dissoziationsenergien für die Verbindungen  $[M(CO)_5L]$  ( $M = Mo, W$ ;  $L = CO, CS$ ) ausgezeichnet mit den experimentellen Daten übereinstimmen, während der Cr-L-Abstand in  $[Cr(CO)_5L]$  etwas zu kurz und die Dissoziationsenergie für die Liganden L etwas zu groß resultiert<sup>[10]</sup>. Ähnliche Ergebnisse wurden für  $[M(CO)_5]$  ( $M = Fe, Ru, Os$ ) und  $[M(CO)_4]$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ) erhalten<sup>[11]</sup>. In dieser Zuschrift berichten wir über die berechneten Gleichgewichtsgeometrien, Schwingungsfrequenzen und Bindungsenergien von  $[M(CO)_5(H_2)]$  ( $M = Cr, Mo, W$ ), die auf dem gleichen Theoreniereau wie die in den früheren Studien<sup>[10, 11]</sup> erhalten wurden<sup>[12]</sup>. Weiterhin stellen wir eine detaillierte Analyse der Metall-Diwasserstoff-Bindung vor.

Abbildung 1 zeigt die optimierten Geometrien der  $[M(CO)_5(H_2)]$ -Komplexe. Die Strukturen sind pseudooktaedrisch, und die *cis*-ständigen (äquatorialen) Carbonylliganden sind

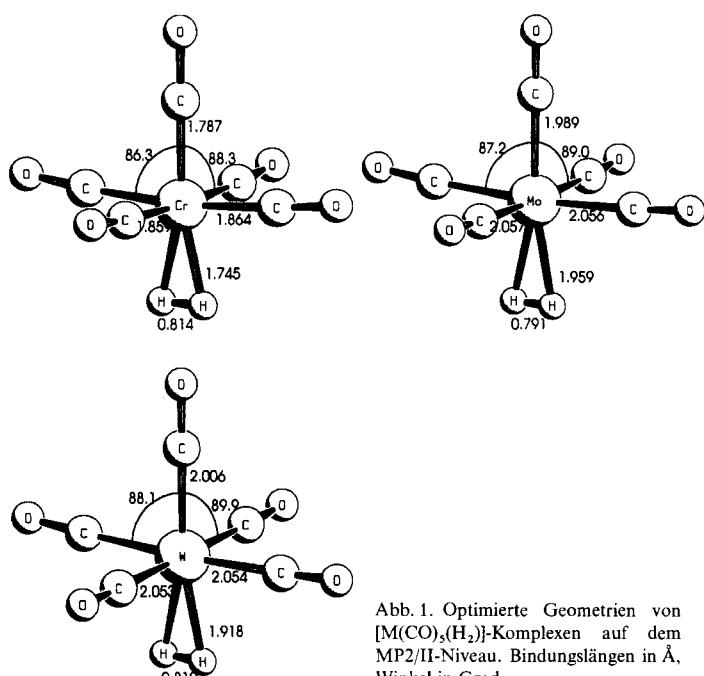


Abb. 1. Optimierte Geometrien von  $[M(CO)_5(H_2)]$ -Komplexen auf dem MP2/II-Niveau. Bindungslängen in  $\text{\AA}$ , Winkel in Grad.

leicht vom  $H_2$ -Liganden weggebogen. Die berechneten H-H-Abstände liegen zwischen  $0.791$  ( $M = Mo$ ) und  $0.814 \text{ \AA}$  ( $M = Cr$ ). Diese Werte sind in Einklang mit denen aus Neutronenbeugungsuntersuchungen an Übergangsmetall-Diwasserstoffkomplexen, die – relativ unabhängig von den übrigen Liganden, dem Metall und der Ladung der Komplexe – eine H-H-Bindungslänge von  $0.82 \text{ \AA}$  ergaben<sup>[3, 4]</sup>. Auch die berechneten Metall-Wasserstoff-Abstände stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Die Mo-H-Bindungslänge in  $[Mo(CO)(H_2)(dppe)_2]$  ( $dppe = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ ) beträgt  $1.92 \text{ \AA}$ <sup>[3]</sup>. Da der dppe-Ligand die  $L_nM-H_2$ -Bindung verstärken sollte ( $\pi$ -Acceptor), erscheint ein für  $[Mo(CO)_5(H_2)]$  berechneter Mo-H-Abstand von  $1.959 \text{ \AA}$  plausibel. Der berechnete W-H-Abstand in  $[W(CO)_5(H_2)]$  ( $1.918 \text{ \AA}$ ) stimmt gut mit den experimentell gefundenen Werten von  $1.95 \text{ \AA}$  (Röntgenstrukturanalyse) bzw.  $1.89 \text{ \AA}$  (Neutronenbeugung) im Kubas-Komplex  $[W(CO)_3(PiPr_3)_2(H_2)]^{[1, 20]}$  überein. Die Cr-H-Bindungslänge in der analogen Chromverbin-

\* Prof. Dr. G. Frenking, Dipl.-Chem. S. Dapprich  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/28-2189  
E-mail: frenking@ps1515.chemie.uni-marburg.de

\*\* Theoretische Untersuchungen von Organometallverbindungen, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie. – 10. Mitteilung: [11].