

Nichtklassische Carbonylmetallverbindungen – Definitionen mit theoretischer Rechtfertigung**

Anthony J. Lupinetti, Gernot Frenking* und Steven H. Strauss*

Es existiert eine wachsende Zahl von Carbonylkomplexen mit ungewöhnlich hohen $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Werten.^[1–5] Beispiele sind (Durchschnittswerte für $\tilde{\nu}(\text{CO})$ in Klammern; für das freie CO gilt: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2143 \text{ cm}^{-1}$) $[\text{Cu}(\text{CO})_2][\text{AsF}_6]$ (2171 cm^{-1}),^[6] $[\text{Ag}(\text{CO})_2][\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_6]$ (2208 cm^{-1}),^[7] $[\text{Au}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ (2236 cm^{-1}),^[8] $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ (2280 cm^{-1})^[9] und $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$ (2268 cm^{-1}).^[10] Diese und andere hohe $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Werte sind auf stark verminderte π -Rückbindungen in den $[\text{M}(\text{CO})_n]^{m+}$ -Verbündungen der späten Übergangsmetalle zurückzuführen.^[2–5, 11–20] Bei den meisten Carbonylkomplexen (*klassische* Carbonylkomplexe) ist dagegen der π -Rückbindungseffekt, der $\tilde{\nu}(\text{CO})$ erniedrigt, größer als die Faktoren, die einen Anstieg auf über 2143 cm^{-1} bewirken können, wie M-C- σ -Bindungen und/oder positiv geladene Metallzentren.^[2–5] Für $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Werte über 2143 cm^{-1} können zwei Situationen unterschieden werden: 1. Die $\text{M} \rightarrow \text{CO}-\pi$ -Rückbindung ist vernachlässigbar oder nur sehr schwach (nichtklassisches Verhalten). 2. Sie ist zwar *signifikant*, reicht aber für eine Erniedrigung von $\tilde{\nu}(\text{CO})$ unter 2143 cm^{-1} nicht aus (klassisches Verhalten).^[2] Beide Situationen sind in Abbildung 1^[2] dargestellt, die nach theoretischen Ergebnissen der Literatur erstellt wurde.^[19, 20]

Nach diesem Modell können zwei Komplexe mit unterschiedlichem Bindungscharakter den gleichen, ungewöhnlich hohen $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Wert haben. Im folgenden wird eine auf neuen theoretischen Ergebnissen basierende Unterscheidung zwischen klassischem und nichtklassischem Verhalten diskutiert. Oftmals ist es jedoch bequemer, eine auf einfache experimentelle Beobachtungen gestützte Definition zu verwenden, um z.B. im Labor rasch entscheiden zu können, ob ein neuer Metallkomplex für eine bestimmte Anwendung weiter modifiziert werden muß. Daher bezeichnen manche Wissenschaftler alle Carbonylkomplexe mit $\tilde{\nu}_{\text{ave}}(\text{CO}) > 2143 \text{ cm}^{-1}$ als nichtklassisch, eine Definition, deren Anwendung einfach ist, sobald Schwingungsspektren einer neuen Verbindung aufgenommen wurden ($\tilde{\nu}(\text{CO})_{\text{ave}}$ ist der Mittelwert aller nach ihrer Entartung gewichteten C-O-Normal-Streckschwingungen).

1996 erklärten Aubke, Willner und Mitarbeiter, daß es immer besser möglich sei, „weitergehende Korrelationen zwischen formaler Ladung am Metallatom und den Bin-

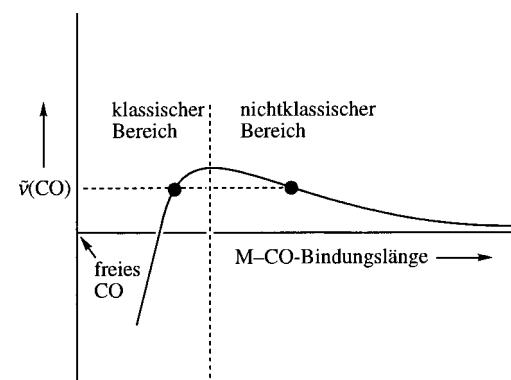


Abb. 1. Trennung in klassische und nichtklassische Carbonylmetallverbindungen, basierend auf ihrer Position relativ zum Maximum der gegen M-C aufgetragenen $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Werte. Die Kreise repräsentieren Gleichgewichtsgeometrien hypothetischer klassischer (linker Kreis, $\partial(\tilde{\nu}(\text{CO}))/\partial(\text{M-C}) > 0$) und nichtklassischer Carbonylmetallverbindungen (rechter Kreis, $\partial(\tilde{\nu}(\text{CO}))/\partial(\text{M-O}) < 0$). Beide Komplexe zeigen den gleichen $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Wert mit $\tilde{\nu}(\text{CO}) > 2143 \text{ cm}^{-1}$. Die Differenz der M-C-Werte ist nicht maßstabsgetreu.

dungsverhältnissen im Carbonylliganden zu erkennen. Darüber hinaus zeigt es sich immer deutlicher, daß die vor einiger Zeit für die thermisch instabilen $[\text{Ag}(\text{CO})_n]^{+}$ -Spezies ($n = 1, 2$) getroffene, willkürliche und vage Unterteilung in *klassische* und *nichtklassische* (nur σ -gebundene) Carbonylkomplexe nicht nur überflüssig, sondern auch unpassend und irreführend ist. Dieser Einteilung zufolge wäre die erste Carbonylmetallverbindung überhaupt – das $[\text{PtCl}_2(\text{CO})_2]$ aus dem Jahre 1868, dessen mittlerer $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Wert von 2175 cm^{-1} über dem von freiem CO (2143 cm^{-1}) liegt – in die Kategorie der *nichtklassischen* Carbonylkomplexe einzutragen, was aus unserer Sicht absurd ist.^[10] Es ist historisch gesehen ironisch, keinesfalls aber absurd, daß für den ersten Carbonylkomplex ein höherer Durchschnittswert für $\tilde{\nu}(\text{CO})$ gefunden wurde als für das freie CO, obwohl mehr als 95 % der später beschriebenen Carbonylkomplexe einen $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Durchschnittswert $< 2143 \text{ cm}^{-1}$ zeigen. Da die Unterteilung in klassische und nichtklassische Carbonylkomplexe keine historische Einteilung ist, ist es irrelevant, ob der zuerst synthetisierte Carbonylkomplex der einen oder der andern Kategorie angehört.

Wir beschreiben hier Rechnungen, die zeigen, daß sich die Metall-Kohlenstoff-Bindungen der $d^{10}\text{-}D_{\infty h}$ -Dicarbonylverbindungen $[\text{Rh}(\text{CO})_2]^-$, $[\text{Pd}(\text{CO})_2]$, $[\text{Cu}(\text{CO})_2]^+$ und $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ deutlich von denen der isoelektronischen, iso-leptischen und isostrukturellen Verbindungen $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$, $[\text{Zn}(\text{CO})_2]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{CO})_2]^{2+}$ und $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$ unterscheiden. Dieser fundamentale Unterschied berechtigt eindeutig dazu, Carbonylmetallverbindungen in zwei Kategorien einzuteilen, gleichgültig, wie diese dann bezeichnet werden. Wir hoffen, daß die hier beschriebene Unterscheidung Chemikern neue Denkanstöße liefert und, was am wichtigsten ist, neue Forschungsergebnisse bewirkt.

Von vier der acht von uns näher betrachteten $D_{\infty h}$ -symmetrischen Dicarbonylkomplexe existieren spektroskopische und/oder Struktur-Daten: $[\text{Cu}(\text{CO})_2]^+$,^[6] $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$,^[7] $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$,^[8] und $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$,^[9] Wir untersuchten den Effekt zweier F⁻-Ionen, die 3 Å entfernt vom Metallzentrum

[*] Prof. Dr. G. Frenking

Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Fax: (+49) 6421-282-189
E-mail: FRENKING@ps1515.chemie.uni-marburg.de
Prof. S. H. Strauss, A. J. Lupinetti
Department of Chemistry, Colorado State University
Fort Collins, CO 80523 (USA)
Fax: (+1) 970-491-1801
E-mail: Strauss@chem.colostate.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom U.S. NSF (CHE-9628769), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt. Wir bedanken uns für den Service und die Rechenzeit beim HRZ Marburg.

dieser Dicarbonylkomplexe plaziert wurden. Das F^- -Ionenpaar war dabei so angeordnet, daß die $M \cdots F^-$ -Vektoren zu den M-C-Vektoren orthogonal sind und das gesamte $[M(CO)_2(F)_2]^{n-2}$ -Fragment planar (D_{2h} -Symmetrie) ist (Abb. 2). Die harte Base F^- wurde gewählt, um die schwachen

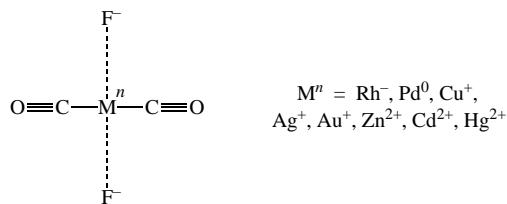


Abb. 2. Berechnete D_{2h} -symmetrische Komplexe $[M^n(CO)_2(F)_2]^{n-2}$.

$M \cdots F^-$ -Wechselwirkungen nachzubilden, die in den Kristallen der Komplexe $[Ag(CO)_2][B(OTeF_5)_4]$ ^[7, 21] und $[Hg(CO)_2][Sb_2F_{11}]_2$ ^[9] vorliegen und für andere Dicarbonylverbindungen der späten Übergangsmetalle wie $[Cu(CO)_2][AsF_6]$ und $[Au(CO)_2][Sb_2F_{11}]$ angenommen werden. Bemerkenswert ist, daß eines der drei einzigartigen $[Ag(CO)_2]^+$ -Ionen in $[Ag(CO)_2][B(OTeF_5)_4]$ mit zwei Fluoratomen unterschiedlicher $[B(OTeF_5)]^-$ -Ionen so wechselwirkt, daß die zentrosymmetrische $[Ag(CO)_2(F)_2]$ -Einheit planar ist, mit einem Ag-F-Abstand von 3.02(1) Å und einem F-Ag-C-Winkel von 70.4(9) $^\circ$ (die Summe der van-der-Waals-Radien von Silber und Fluor ist ca. 3.2 Å).^[7, 21] In unserer Studie sollten Rechnungen für einen Satz homologer $[M(CO)_2]^n$ - und $[M(CO)_2(F)_2]^{n-2}$ -Komplexe durchgeführt werden, um den Effekt eines Metallaustausches auf die M-C- und C-O-Bindungslängen zu untersuchen. Daß einige der $[M(CO)_2(F)_2]$ -Einheiten dabei noch unbekannt waren, ist unwichtig.

Wir führten Geometrieeoptimierungen und Frequenzberechnungen der isolierten Moleküle auf MP2-Niveau durch. Dabei verwendeten wir für jedes Metallatom ein relativistisches, *small-core-effective-core-potential* (ECP) von Stoll und Preuss mit einer (311111/22111/411)-Valenzbasis.^[22, 23] Für die Atome C, O und F wurde ein 6-31G(d)-Basissatz genutzt. Wir führten die Rechnungen mit dem Gaussian94-Programmpaket durch.^[24] Alle Bindungslängen außer des $M \cdots F^-$ -Abstandes wurden optimiert; dieser wurde auf 3 Å oder auf unendlich fixiert (der unendliche $M \cdots F^-$ -Abstand entsprach den Fluorid-freien Komplexen $[M(CO)_2]^n$). Wir fixierten die $M \cdots F^-$ -Abstände bei den $[M(CO)_2(F)_2]^{n-2}$ -Komplexen auf exakt 3 Å, damit alle $[M(CO)_2]^n$ -Fragmente dieselbe Störung durch die F^- -Ionen erfahren. Es war nicht unsere Absicht, den $M \cdots F^-$ -Gleichgewichtsabstand zu bestimmen.

Tabelle 1 zeigt die berechneten Bindungslängen und Wellenzahlen, Tabelle 2 die Differenzen in den Bindungslängen C-O und M-C, die durch die Fluoridionen verursacht werden. Die C-O-Bindungslänge nimmt in allen Fällen bei Hinzufügen der beiden F^- -Ionen zum Dicarbonylkomplex zu. Durch die gleiche Störung wird die M-C-Bindungslänge in den Komplexen $[Rh(CO)_2]^-$, $[Pd(CO)_2]$, $[Cu(CO)_2]^+$ und

Tabelle 1. Berechnete Bindungslängen und Wellenzahlen der symmetrischen Kohlenstoff-Sauerstoff-Streckschwingung der D_{2h} -symmetrischen Komplexe $[M^n(CO)_2(F)_2]^{n-2}$.^[a]

M^n	M-F [Å]	M-C [Å]	C-O [Å]	$\tilde{\nu}_{\text{sym}}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$
Rh ⁻	∞	1.901	1.182	2019
Rh ⁻	3	1.797	1.241	1817
Pd ⁰	∞	1.942	1.156	2112
Pd ⁰	3	1.924	1.167	2046
Cu ⁺	∞	1.884	1.142	2196
Cu ⁺	3	1.850	1.148	2164
Ag ⁺	∞	2.160	1.142	2184
Ag ⁺	3	2.196	1.147	2152
Au ⁺	∞	2.007	1.142	2201
Au ⁺	3	1.983	1.148	2164
Zn ²⁺	∞	2.011	1.140	2187
Zn ²⁺	3	2.046	1.142	2182
Cd ²⁺	∞	2.228	1.140	2185
Cd ²⁺	3	2.365	1.143	2176
Hg ²⁺	∞	2.126	1.139	2195
Hg ²⁺	3	2.725	1.148	2138

[a] Berechnete Werte des freien CO: $\tilde{\nu}_{\text{sym}}(\text{CO}) = 2118 \text{ cm}^{-1}$, C-O = 1.151 Å.

Tabelle 2. Zusammenfassung der berechneten Ergebnisse von $[M(CO)_2]^n$ und $[M(CO)_2(F)_2]^{n-2}$.^[a]

Gruppe 9	Gruppe 10	Gruppe 11	Gruppe 12
Rh ⁻	Pd ⁰	Ag ⁺	Cd ²⁺
$\Delta R(C-O) = 0.059 \text{ \AA}$	$\Delta R(C-O) = 0.011 \text{ \AA}$	$\Delta R(C-O) = 0.005 \text{ \AA}$	$\Delta R(C-O) = 0.003 \text{ \AA}$
$\Delta R(M-C) = -0.104 \text{ \AA}$	$\Delta R(M-C) = -0.018 \text{ \AA}$	$\Delta R(M-C) = 0.036 \text{ \AA}$	$\Delta R(M-C) = 0.136 \text{ \AA}$
		Au ⁺	Hg ²⁺
		$\Delta R(C-O) = 0.006 \text{ \AA}$	$\Delta R(C-O) = 0.009 \text{ \AA}$
		$\Delta R(M-C) = -0.024 \text{ \AA}$	$\Delta R(M-C) = 0.599 \text{ \AA}$

[a] $\Delta R(C-O)$ und $\Delta R(M-C)$ sind die Differenzen der C-O- bzw. M-C-Bindungslängen zwischen $[M(CO)_2(F)_2]^{n-2}$ ($M \cdots F^- = 3 \text{ \AA}$) und $[M(CO)_2]^n$ ($M \cdots F^- = \infty$).

$[Au(CO)_2]^+$ verringert und in den anderen vier Komplexen erhöht. Die Abnahme der M-C-Bindungslänge in den vier erstgenannten Komplexen weist auf Carbonylkomplexe mit signifikanter π -Rückbindung hin. Die Nähe der F^- -Ionen führt zu einer weniger positiven (oder negativeren) effektiven Ladung am Metallzentrum. Dadurch sollte die $M \leftarrow CO$ - σ -Bindung geschwächt (und die elektrostatische $M \cdots CO$ -Anziehung vermindert^[20]) und die $M \rightarrow CO$ - π -Bindung gestärkt werden (d.h. die F^- -Ionen induzieren eine signifikante Erhöhung des π -Rückbindungsanteiles zwischen dem Metallion und den CO-Liganden). Die Abnahme der M-C-Bindungslänge in den Komplexen $[Rh(CO)_2(F)_2]^-$, $[Pd(CO)_2(F)_2]^-$, $[Cu(CO)_2(F)_2]^-$ und $[Au(CO)_2(F)_2]^-$ legt nahe, daß die M-C-Bindungen in diesen Komplexen stärker sind als in den fluoridfreien Dicarbonylkomplexen. Die Störung durch die Fluoridionen stärkt in diesen vier Dicarbonyl-d¹⁰-Metallkomplexen somit die $M \rightarrow CO$ - π -Rückbindung derart, daß die Schwächung der $M \leftarrow CO$ - σ -Bindung oder der elektrostatische Wechselwirkung $M \cdots CO$ mehr als ausgeglichen wird.

Im Gegensatz dazu erhöhen sich die M-C-Bindungslängen in den Silber(I)-, Zink(II)-, Cadmium(II)- und Quecksilber(II)-Komplexen, wenn $M \cdots F$ von ∞ auf 3 Å abnimmt. Dies zeigt, daß die M-C-Bindung in diesen $[M(CO)_2(F)_2]^{n-2}$ -Kom-

plexen wahrscheinlich *schwächer* ist als in den fluoridfreien Dicarbonylkationen. Wie oben vermindert die Anwesenheit der F^- -Ionen die effektive Ladung der Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} und Hg^{2+} -Ionen. Jedoch wiegt bei diesen Metallionen der eventuell vorhandenen Zuwachs der π -Rückbindung die Schwächung der $M \leftarrow CO$ - σ -Bindung nicht auf. Die acht in Tabelle 2 gezeigten Dicarbonylkomplexe $[M(CO)_2]^n$ können somit in zwei Kategorien eingeteilt werden, je nachdem ob $\Delta R(M-C)$ negativ (klassisches Verhalten: Rh^+ , Pd^0 , Cu^+ und Au^+) oder positiv (nichtklassisches Verhalten: Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} und Hg^{2+}) ist.

Im folgenden werden die Komplexe $[Cu(CO)_2]^+$ und $[Ag(CO)_2]^+$ mit und ohne F^- -Ionen in 3 Å Abstand verglichen. Für den Kupfer(I)-Komplex gilt $\Delta R(C-O) = 1.148 \text{ \AA} - 1.142 \text{ \AA} = 0.006 \text{ \AA}$ und $\Delta R(M-C) = 1.850 \text{ \AA} - 1.884 \text{ \AA} = -0.034 \text{ \AA}$; im Silber(I)-Komplex ist $\Delta(C-O) = 1.147 \text{ \AA} - 1.142 \text{ \AA} = 0.005 \text{ \AA}$ und $\Delta R(M-C) = 2.196 \text{ \AA} - 2.160 \text{ \AA} = 0.036 \text{ \AA}$. Die nahezu identischen $\Delta R(C-O)$ -Werte dieser beiden Systeme liefern keinen Anhaltspunkt dafür, daß die Metall-Kohlenstoff-Bindungen unterschiedlich auf dieselbe Störung reagieren. Bei Betrachtung der $\Delta R(M-C)$ -Werte erscheint es jedoch sicherlich angemessen, die Ausgangskomplexe in unterschiedliche Kategorien einzurichten ($[Cu(CO)_2]^+$: klassisch; $[Ag(CO)_2]^+$: nichtklassisch). Anzumerken ist noch, daß $[Cu(CO)_2]^+$ durch die $\Delta R(M-C)$ -Definition als klassisch anzusehen ist, auch wenn der berechnete Wert für $\tilde{\nu}_{sym}(CO)$ (2195 cm^{-1}) sehr viel höher ist als der berechnete Wert des freien CO (2118 cm^{-1} ; die experimentellen Werte^[6] für $\tilde{\nu}_{sym}(CO)$ und $\tilde{\nu}_{asym}(CO)$ von $[Cu(CO)_2]^-$ [AsF_6] sind 2177 bzw. 2164 cm^{-1}). Dies unterstützt zusätzlich das in Abbildung 1 dargestellte Konzept.

Wichtig ist auch, daß unsere Ergebnisse lediglich dazu genutzt werden sollten, die Größe der Änderung in den σ - und π -Bindungen in einem gegebenen System abzuschätzen. Sie liefern nicht die absolute Größe dieser beiden Bindungen. Die Tatsache, daß $\Delta R(M-C)$ bei $[Cu(CO)_2]^+$ negativ und bei $[Ag(CO)_2]^+$ positiv ist, bedeutet, daß diese Komplexe als klassische bzw. nichtklassische Carbonylkomplexe kategorisiert werden sollten. Unsere Ergebnisse zeigen jedoch nicht, daß in $[Ag(CO)_2]^+$ keine π -Rückbindung existiert, sondern lediglich, daß Ladungs- und σ -Effekte die π -Effekte übersteigen. Das bei Störung durch F^- -Ionen beobachtete Verhalten von $[Cu(CO)_2]^+$ (klassisch) und $[Ag(CO)_2]^+$ (nichtklassisch) ist konsistent mit anderen theoretischen^[20] und experimentellen^[25] Ergebnissen.

Abschließend werden die vier d¹⁰-Komplexe der fünften Periode, $[Rh(CO)_2]^-$, $[Pd(CO)_2]$, $[Ag(CO)_2]^+$ und $[Cd(CO)_2]^{2+}$, miteinander verglichen. Die gefundenen gleichmäßigen Trends für $R(C-O)$ bei $M \cdots F = \infty$ (1.182 , 1.156 , 1.142 bzw. 1.140 \AA), für $\tilde{\nu}_{sym}(CO)$ bei $M \cdots F = \infty$ (2019 , 2112 , 2184 bzw. 2185 cm^{-1}), für $\Delta R(C-O)$ (0.059 , 0.011 , 0.005 bzw. 0.003 \AA) sowie für $\Delta \tilde{\nu}_{sym}(CO)$ (-202 , -66 , -32 bzw. -9 cm^{-1}) lenken vom wichtigeren Ergebnis ab, daß $\Delta R(M-C)$ bei $[Rh(CO)_2]^-$ und $[Pd(CO)_2]$ negativ, aber bei $[Ag(CO)_2]^+$ und $[Cd(CO)_2]^{2+}$ positiv ist. Die „gleichmäßige Korrelation“ der C-O-Bindungslängen und der $\tilde{\nu}(CO)$ -Werte ist nur deshalb gleichmäßig, weil sowohl die Schwächung der $M \leftarrow CO$ - σ -Bindung als auch die Stärkung der $M \rightarrow CO$ - π -Bindung eine Erhöhung von $R(C-O)$ und eine Erniedrigung von $\tilde{\nu}(CO)$ bewirken, unabhängig davon, ob der Komplex klassisch oder nichtklassisch ist.

Die auf $\Delta R(M-C)$ basierende Unterscheidung zwischen klassischen und nichtklassischen Carbonylmetallverbindungen ist eindeutig, begründet und chemisch relevant. In der ersten Kategorie verursacht die durch die Störung der Fluoridionen hervorgerufene Änderung der $M \rightarrow CO$ - π -Rückbindung einen größeren Effekt auf die M-C-Bindung als die zwar ausgleichend wirkende, aber weniger signifikante Änderung der $M \leftarrow CO$ - σ -Bindung und der ionischen Komponente der M-C-Bindung; in der zweiten Kategorie gilt das Umgekehrte. Jedoch ist es, zumindest für den Experimentator, schwierig, diese genaue Definition routinemäßig anzuwenden. Aus diesem sehr wichtigen praktischen Grund sollten weder wir noch andere Chemiker gegen den weiteren Gebrauch der Definition, daß nichtklassische Carbonylmetallverbindungen $\tilde{\nu}(CO)_{ave} > 2143 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen, Einspruch erheben. Die Definition mit Hilfe von $\tilde{\nu}(CO)$ ist, obwohl willkürlich und mehrdeutig, unter einem sehr wichtigen Gesichtspunkt angemessen: Ein Wert $\tilde{\nu}(CO)_{ave} > 2143 \text{ cm}^{-1}$ sollte den Chemiker darauf hinweisen, daß seine Verbindung eine sorgfältige Untersuchung verdient; zumindest befindet sie sich in einem Bereich, in dem ein unübliches (d.h. nicht übliches = nicht klassisches = nichtklassisches) Verhalten wie $\Delta R(M-C) > 0$ auftreten kann.

Andere Forscher können und werden zweifellos andere Definitionen^[2] für „nichtklassische Carbonylmetallverbindungen“ entwickeln und testen. Es ist daher zu erwarten, daß weitere experimentelle und theoretische Arbeiten zu neuen Überraschungen, neuen Einsichten und neuen Diskussionen über Metall-Kohlenstoff-Bindungen in Carbonylkomplexen mit $\tilde{\nu}(CO)_{ave} > 2143 \text{ cm}^{-1}$ führen werden.

Eingegangen am 3. November 1997 [Z1114]

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Carbonylkomplexe • π -Wechselwirkungen • Übergangsmetalle

- [1] F. Aubke, *Abstr. Pap. 215th American Chemical Society National Meeting*, Dallas, TX, **1998**, S. INOR-205.
- [2] S. H. Strauss, *Chemtracts: Inorg. Chem.* **1997**, *10*, 77–103.
- [3] J. E. Ellis, W. Beck, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2695–2697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2489–2491.
- [4] L. Weber, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1131–1133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1077–1078.
- [5] F. Aubke, C. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 483–524.
- [6] J. J. Rack, J. D. Webb, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 277–278.
- [7] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, J. S. Luck, S. F. Dec, J. D. Webb, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10003–10014.
- [8] H. Willner, J. Schaebs, G. Hwang, F. Mistry, R. Jones, J. Trotter, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8972–8980.
- [9] H. Willner, M. Bodenbinder, C. Wang, F. Aubke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1189–1190.
- [10] C. Bach, H. Willner, C. Wang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2104–2106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1974–1976.
- [11] C. D. Desjardins, D. B. Edwards, J. Passmore, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2714–2715.
- [12] M. Pasquali, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, *Inorg. Chem.* **1989**, *20*, 3383–3388.
- [13] F. Calderazzo, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 303–320.
- [14] L. A. Barnes, M. Rosi, C. W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 609–624.
- [15] A. Veldkamp, G. Frenking, *Organometallics* **1993**, *12*, 4613–4622.
- [16] E. I. Solomon, P. M. Jones, J. A. May, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2623–2644.

- [17] M. A. Lynn, B. E. Bursten, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 229, 437–443.
- [18] A. S. Goldmann, K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12159–12166.
- [19] D. E. Sherwood, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 93–100.
- [20] A. J. Lupinetti, S. Fau, G. Frenking, S. H. Strauss, *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 9551.
- [21] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, S. F. Dec, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 373–374.
- [22] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 866–872.
- [23] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123–141.
- [24] Gaussian 94: M. J. Frish, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanyakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomber, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, I. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [25] J. J. Rack, S. H. Strauss, *Catal. Today* **1997**, 36, 99.

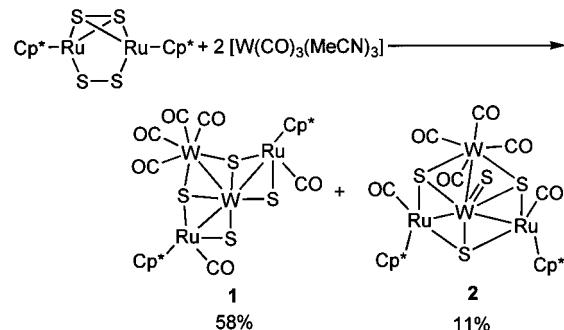
Bildung isomerer Tetrathiowolframatcluster [$\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\}_2(\text{WS}_4)\{\text{W}(\text{CO})_4\}$] aus [$\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{S}_4$] und [$\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$]

Masahiro Yuki, Masaaki Okazaki, Shinji Inomata und Hiroshi Ogino*

Zweikernige Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe des Typs [$\text{Cp}^*\text{M}_2\text{S}_4$] ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) sind ausgezeichnete Ausgangsverbindungen für den Aufbau mehrkerniger Übergangsmetall-Schwefel-Cluster und haben daher beträchtliche Aufmerksamkeit erregt.^[1] Überraschenderweise ist jedoch bislang über die Reaktivität derartiger Eisen-^[2] und Ruthenium-haltiger^[3] Komplexe wenig bekannt. 1994 beschrieben wir die Reaktionen von [$\text{Cp}^*\text{Fe}_2\text{S}_4$] mit Eisen- und Rutheniumcarbonylkomplexen unter Bildung von *cis*-[$\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{Fe}_2\text{MS}_2$]-Clustern ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$).^[2] Rauchfuss et al. beschrieben, daß die analoge Rutheniumverbindung [$\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{S}_4$]^[4] mit [$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3(\text{PF}_6)$] und [$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeCN})_3(\text{PF}_6)_2$] zu [$\text{Cp}^*\text{Ru}_3\text{S}_4(\text{PF}_6)$]^[3a] bzw. [$\text{Cp}^*\text{RhRu}_2\text{S}_4(\text{MeCN})](\text{PF}_6)_2$ ^[3c] reagiert. Um herauszufinden, ob diese Methode allgemein zum Aufbau von Clustern verwendbar ist, untersuchten wir die thermische Reaktion von [$\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{S}_4$] mit [$\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$], die wir hier beschreiben. Wir stellten drastische Umverteilungen der CO- und S-Liganden zwischen den W- und Ru-Zentren fest, wobei geometrische Isomere der Tetrathiowolframatcluster [$\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\}_2(\text{WS}_4)\{\text{W}(\text{CO})_4\}$] entstanden, die thermisch und photochemisch ineinander umgewandelt werden können.

* Prof. H. Ogino, M. Yuki, Dr. M. Okazaki, Dr. S. Inomata
Department of Chemistry, Graduate School of Science
Tohoku University
Sendai 980–8578 (Japan)
Fax: (+81) 22-217-6543
E-mail: ogino@agnus.chem.tohoku.ac.jp

Eine Lösung von [$\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{S}_4$] in Toluol wurde zu in Acetonitril gelöstem [$\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$]^[5] (2 Äquiv.) gegeben (Schema 1). Die Mischung wurde unter Rühren 40 min auf



Schema 1. Synthese von **1** und **2** in Toluol/Acetonitril (50°C, 40 min).

50°C erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile wurden verdampft, und die anschließende flashchromatographische Trennung des Rückstandes an Silicagel lieferte die beiden rötlichbraunen Clusterverbindungen **1** und **2** in 58 bzw. 11 % Ausbeute. Elementaranalysen und Massenspektren zufolge weisen **1** und **2** die Formel $\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{W}_2\text{S}_4(\text{CO})_6$ auf,^[6] was mit dem cubanartigen, gemischten Metall-Schwefel-Cluster [$(\text{Cp}^*\text{Ru})_2\{\text{W}(\text{CO})_3\}_2(\mu_3\text{-S})_4$] in Einklang ist. Die Kristallstrukturanalyse bestätigte dies allerdings nicht.^[7] Danach handelt es sich bei **1** eindeutig um [$\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\}_2\{\text{W}(\mu_3\text{-S})_2(\mu_2\text{-S})_2\}\{\text{W}(\text{CO})_4\}$] (Abb. 1). Die Kristallstruktur von **1**

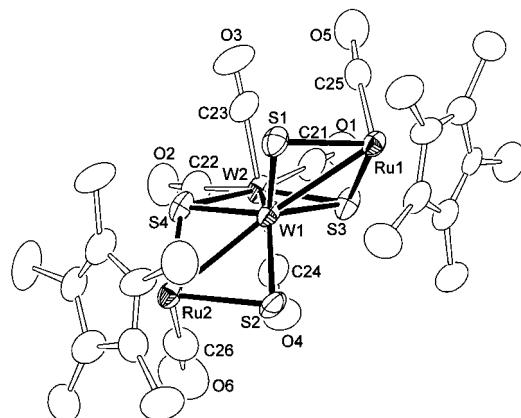


Abb. 1. Struktur von **1** (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: W1-W2 2.9053(7), W1-Ru1 2.874(2), W1-Ru2 2.869(2), W1-S1 2.212(3), W1-S2 2.196(3), W1-S3 2.268(4), W1-S4 2.272(3), W2-S3 2.551(3), W2-S4 2.553(3), Ru1-S1 2.403(4), Ru1-S3 2.387(3), Ru2-S2 2.395(3), Ru2-S4 2.384(4), O3...O5 3.18(2), O4...O6 3.19(2); W2-W1-Ru1 98.82(3), W2-W1-Ru2 98.98(3), Ru1-W1-Ru2 162.08(4), S1-W1-S2 111.8(1), S1-W1-S3 106.5(1), S1-W1-S4 109.1(1), S2-W1-S3 107.6(1), S2-W1-S4 106.9(1), S3-W1-S4 115.0(1).

belegt, daß die Umverteilung der CO- und S-Liganden zwischen den Ru- und W-Atomen verlustfrei abgelaufen ist. Das W1-Atom mit vier S-Liganden ist leicht verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die S-W-S-Winkel Werte zwischen 106.5(1) und 115.0(1)° aufweisen. Das WS₄-Fragment ist über zwei S-Atome an ein W-Atom und über vier S-Atome an zwei Ru-Atome gebunden, wobei zwei der vier S-Atome ein Ru-