

Alkyl-, Silyl- und Phosphanliganden – klassische Liganden in nichtklassischer Bindungsweise

Pierre Braunstein* und Neil M. Boag

Professor Guy Ourisson zum 75. Geburtstag gewidmet

Alkyl-, Silyl- und Phosphanliganden gehören sicherlich zu den bekanntesten und gängigsten Liganden in der metallorganischen und der Koordinationschemie. Ihre Donoratome, C, Si bzw. P, sind in allen drei Fällen sp^3 -hybridisiert; zudem stehen diese Liganden über die Isolobalanalogie $(CR_3)^- \leftrightarrow (SiR_3)^- \leftrightarrow PR_3$ in Beziehung. Kürzlich wurde über einige ungewöhnliche Ergebnisse zur Reaktivität und zur Bindung dieser Liganden berichtet. Auf den ersten Blick scheint kein Zusammenhang zwischen diesen Befunden zu bestehen, doch fügen sie sich zu einem konsistenten Gesamtbild zusammen. Die Charakterisierung stabiler Komplexe, in denen Alkyl-, Silyl- und Phosphanliganden als symmetrische Brücken fungieren, bestätigt, dass diese Bindungssituationen keinesfalls von Natur aus thermodynamisch instabil sind. Reaktivitätsstudien deuten sogar darauf hin, dass diese Liganden in der Lage sein sollten, in Intermediaten oder Übergangszuständen Brücken zwischen Metallzentren zu bilden.

Will man die Struktur und die Reaktivität von anorganischen und metallorganischen Komplexen verstehen, so kommt man an der Frage nach der Natur der Metall-Ligand-Wechselwirkungen nicht vorbei. Die Bindungsweise von Liganden in der Chemie einkerniger Komplexe birgt heute nur noch selten Überraschungen, auch wenn für ein umfassendes Verständnis der genauen Natur der Metall-

Ligand-Wechselwirkung theoretische Rechnungen auf hohem Niveau erforderlich sein können. In der Chemie der Zweikern- und der Clusterkomplexe treten komplexere Systeme auf, da hier die bekannten „einzhähnigen“ Liganden auch in verbrückender Funktion zwischen allen oder einigen Gerüstmetallatomen vorkommen können. Beispiele für solche Komplexe konnten isoliert werden und bilden wichtige Strukturmodelle für Zwischenstufen bei Ligandenübertragungsprozessen und für das Verständnis des stereochemischen Verlaufs von Transmetallierungen.^[1] Ein entscheidendes Problem ist, dass sich die Strukturen in Lösung erheblich von denen im festen Zustand unterscheiden können.^[2-4] Letztere stellen dabei vielleicht ein Intermediat in einem in Lösung auftretenden fluktuierenden Prozess oder in einer Reaktionsfolge dar, was für die homogene Katalyse von erheblicher Bedeutung ist. In solchen Fällen erweist sich die temperaturabhängige NMR-Spektroskopie in Verbindung mit Markierungsexperimenten bei der Charakterisierung der Metall-Ligand-Wechselwirkung als außerordentlich wertvoll.^[5]

Im Mittelpunkt dieses Beitrags stehen neuere Untersuchungen zu drei Arten von Liganden, Alkyl-, Silyl- und Phosphanliganden. Diese gehören sicher zu den bekanntesten und gängigsten Liganden in der metallorganischen und der Koordinationschemie. Ihre Donoratome, C, Si bzw. P, sind in allen drei Fällen sp^3 -hybridisiert; zudem stehen diese Liganden über die Isolobalanalogie in Beziehung miteinander: $(CR_3)^- \leftrightarrow (SiR_3)^- \leftrightarrow PR_3$. Kürzlich wurden unabhängig voneinander verschiedene ungewöhnliche Ergebnisse zur Reaktivität und zur Bindung dieser Liganden beschrieben. Auf den ersten Blick scheint kein Zusammenhang zwischen diesen Befunden zu bestehen, und so möchten wir hier zeigen, dass sie sich zu einem spannenden und konsistenten Gesamtbild zusammenfügen, aus dem neue Erklärungsmodelle hervorgehen könnten.

1. Verbrückende Alkylliganden

Derzeit sind mehr Beispiele für verbrückende Alkyl- als für Silyl- oder Phosphangruppen bekannt; zu einem Verständnis der Brückenbildung durch diese letzteren Liganden kommt man daher am besten, wenn man zunächst die Alkylchemie

[*] Dr. P. Braunstein

Laboratoire de Chimie de Coordination

UMR CNRS 7513

Université Louis Pasteur

4, rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)

Fax: (+33) 390-241-322

E-mail: braunst@chimie.u-strasbg.fr

Dr. N. M. Boag

Chemistry, School of Sciences

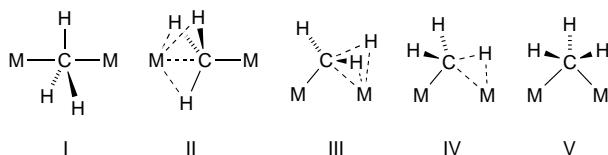
University of Salford

Salford, M5 4WT (Großbritannien)

Fax: (+44) 161-295-5111

E-mail: N.M.Boag@salford.ac.uk

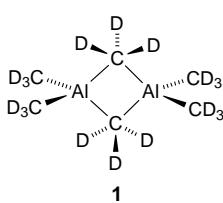
betrachtet. Es wurden fünf Strukturgrundtypen für Alkylbrücken beschrieben (Schema 1), in der Praxis können die Komplexe allerdings auch dazwischen liegende Strukturen aufweisen, und eine genaue Bestimmung ist häufig problematisch, weil die exakte Lage von Wasserstoffatomen



Schema 1. Mögliche Verbrückungstypen bei Methylgruppen. Bei den Typen III–V ist eine Metall-Metall-Wechselwirkung möglich.

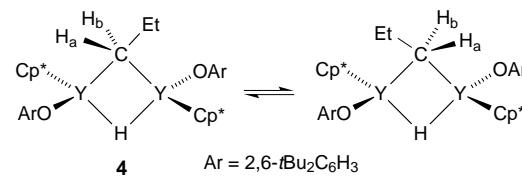
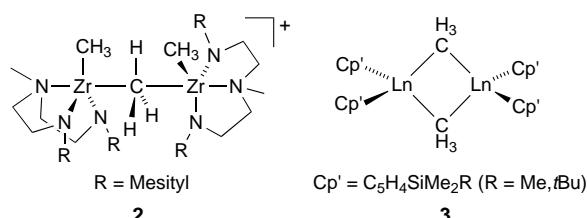
bisweilen nur schwer aus Röntgenstrukturdaten zu ermitteln ist.^[6] Diese Strukturen lassen sich in drei größere Gruppen einteilen: in solche der Hauptgruppenelemente, der frühen Übergangsmetalle/Lanthanoide und der späten Übergangsmetalle.

Hauptgruppenelemente sollen hier unberücksichtigt bleiben, obwohl man viele Beispiele kennt (für eine Einführung siehe Lit. [7]). Insbesondere wurde kürzlich endgültig eine Struktur vom Typ V für $[\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6]$ abgesichert; die Pulver-Neutronenbeugungsuntersuchung von $[\text{Al}_2(\text{CD}_3)_6]$ **1** bei 4.5 K bestätigte darüber hinaus die gestaffelte Konformation der Brücken zueinander (Molekülsymmetrie C_{2h}).^[8] Dies ist ein häufiger Strukturtyp bei Aluminium;^[9] für $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Al}(\mu\text{-CH}_3)\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ wurde hingegen vor kurzem eine Typ-I-Struktur nachgewiesen.^[10]

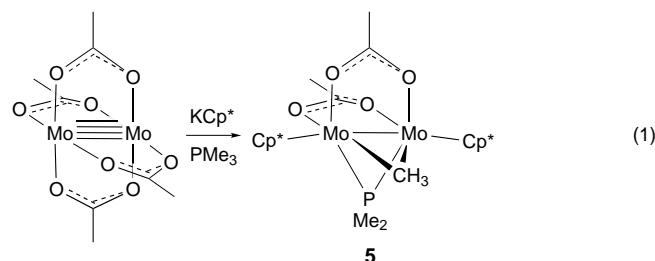


Wegen der wirtschaftlichen Bedeutung, die die Metallocene von frühen Übergangsmetallen und Lanthanoiden – in Verbindung mit immer ausgeklügelteren Cokatalysatoren – für die Olefinpolymerisation haben, wurden viele Komplexe dieser Metalle mit verbrückenden Alkylgruppen isoliert. Tatsächlich ist das Vorliegen verbrückender Alkylgruppen für die Aktivität der Komplexe von entscheidender Bedeutung.^[11] Für Homozweikernkomplexe wurden nur Strukturen vom Typ I (z.B. **2**)^[12] oder V (z.B. **3**)^[13] beschrieben. Für die Strukturen vom Typ I wird ein Austausch der terminalen Methylgruppen über ein $\text{Zr}(\mu\text{-CH}_3)_3\text{Zr}$ -Intermediat postuliert; ein Beispiel für eine Struktur vom Typ V ist **4**, bei der eine Inversion am verbrückenden Kohlenstoffatom stattfindet.^[14] Eine größere Strukturvielfalt findet man bei Spezies mit Alkylbrücken zu Lewis-Säuren – hier gibt es Beispiele für jeden Verbrückungstyp.^[15]

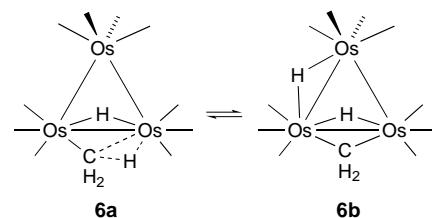
Mittlere und späte Übergangsmetalle bieten ein weniger breites Spektrum und zeigen nur die Strukturtypen IV und V – mit Ausnahme solcher Heterozweikernkomplexe, bei denen das zweite Atom ein Alkalimetall (z.B. $[(\text{cod})_2\text{Rh}(\mu\text{-CH}_2\text{SiMe}_3)_4\text{Li}_2]$ (Typ III; cod = 1,5-Cyclooctadien)^[16]) oder ein Lanthanoid ist (z.B. $[(i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PiPr}_2]\text{Pt}(\mu\text{-Me})_2\text{Yb}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$] (Typ III)^[17]). Es gibt nur wenige Beispiele für symmetrische Alkylbrücken; zu den aktuelleren gehören **5** ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Me}, t\text{Bu}$)), das Ergebnis der Aktivierung der P-C-Bindung von PMe_3 an einem Dimolybdänzentrum [Gl. (1)],^[18] und $[(\text{CpV}(\mu\text{-NC}_6\text{H}_3i\text{Pr}_2)_2)(\mu\text{-Me})]$, das durch reduktive Dimerisierung unter Verwendung von MeMgCl entsteht.^[19]



dung von PMe_3 an einem Dimolybdänzentrum [Gl. (1)],^[18] und $[(\text{CpV}(\mu\text{-NC}_6\text{H}_3i\text{Pr}_2)_2)(\mu\text{-Me})]$, das durch reduktive Dimerisierung unter Verwendung von MeMgCl entsteht.^[19]



In den meisten Fällen herrschen jedoch eher agostische $\text{M}\cdots\text{C}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen vor (Schema 1, Typ IV),^[20] wie z.B. beim Zweikernkomplex $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CH}_3)(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})]\text{PF}_6$ ^[21] (dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan) oder bei $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}_3)]$ **6**, dem bekanntesten Beispiel für einen Übergangsmetallcluster mit einem semiverbrückenden Alkylliganden.^[22] In diesen Fällen besteht immer die Möglichkeit der Tautomerie zwischen einer verbrückenden Alkylgruppe und einem Methylen-Hydrid-System. Der Cluster **6** liegt in Lösung als 1:3-Gemisch aus dem Methyl- (**6a**) und dem Methylenautomer (**6b**) vor, im Festkörper dagegen ist nur Letzteres vorhanden – ein ausgezeichnetes Beispiel dafür, wie gefährlich es ist, sich ausschließlich auf Festkörperstrukturen zu verlassen.^[22e]

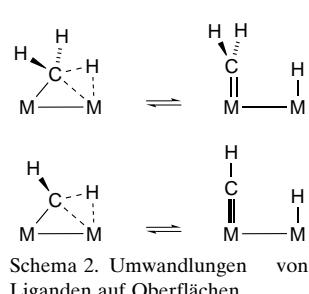


Diese unterschiedlichen Wechselwirkungen von Alkylgruppen an zweikernigen Einheiten sind im Hinblick auf die homogene und die heterogene Katalyse äußerst interessant,

da sie möglichen Reaktionswegen für eine Alkylwanderung^[23] und für einen dynamischen Austausch terminaler Alkyl-^[24] oder Arylgruppen^[25] zwischen benachbarten Metallzentren entsprechen.

Das beste Beispiel für eine dreifach verbrückende Methylgruppe ist $(\text{MeLi})_4$, bei dem jede Me-Gruppe eine Fläche des Li_4 -Tetraeders überdacht.^[26] Die Bindung ist allerdings in diesem Fall überwiegend ionisch, was an der hohen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Li und C liegt; dies wird beim isostrukturellen $(t\text{BuLi})_4$ deutlich, bei dem sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine rasche Wanderung der $t\text{Bu}$ -Gruppen zwischen den Flächen (oder der Li-Atome) festgestellt wird.^[27] Übergangsmetallcluster mit dreifach verbrückender Methylgruppe sind extrem selten. Es gibt nur ein Beispiel für einen symmetrischen $\mu_3\text{-CH}_3$ -Liganden: $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CH}_3)(\text{CO})_9]^-$ 7.^[28] Der Methylligand in $[\text{Fe}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-CH}_3)(\text{CO})_9]$ weist eine agostische Bindung auf; der Cluster steht im Gleichgewicht mit zwei weiteren Tautomeren, $[\text{Fe}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-CH}_2)(\text{CO})_9]$ und $[\text{Fe}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CH})(\text{CO})_9]$, was das dynamische Potential solcher Systeme sehr gut verdeutlicht.^[29]

Die zwei- und dreifach verbrückende Bindungsweise von Alkylgruppen an Übergangsmetalle, ob mit oder ohne agostische Komponente, ist im Zusammenhang mit der beginnenden Aktivierung der C-H-Bindung an einem Mehrmetallzentrum,^[30] der Art der Chemisorption dieser Gruppen an Metalloberflächen und den anschließenden heterogen katalysierten Reaktionen von Bedeutung.^[31] Die reversible Wasserstoffeliminierung/-addition bei Methyl/Methylen- bzw. Methylen/Methylidengruppen ist ein besonders gutes Modell für die Reaktivität solcher Gruppen an Oberflächen (Schema 2).

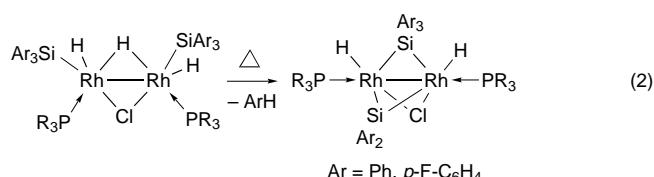


2. Verbrückende Silylliganden

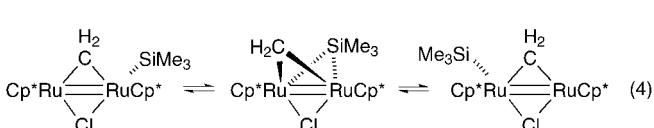
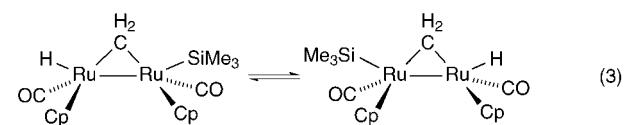
Interessant ist nun die Situation bei den schwereren Silylanaloga, den Übergangsmetallsilylkomplexen. Sowohl hinsichtlich grundsätzlicher Fragen als auch wegen der Vergleichsmöglichkeiten mit ihren Kohlenstoffhomologen sowie ihrer Reaktivität und Beteiligung in zahlreichen katalytischen Reaktionen sind sie von erheblicher (wirtschaftlicher) Bedeutung.^[32]

Bis vor kurzem waren die einzigen Komplexe, bei denen ein verbrückender Silylligand durch Röntgenbeugung nachgewiesen worden war, Borane^[33] und der mehrkernige Kupferkomplex $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Cu}_5\text{Cl}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$.^[34] Untersuchungen auf dem Gebiet der Dirhodiumchemie ermöglichen jetzt jedoch die vollständige Charakterisierung der ersten Komplexe, bei denen der Silylligand eine symmetrische verbrückende Position zwischen den Metallzentren einnimmt. Diese Komplexe, $[(i\text{Pr}_3\text{P})(\text{H})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-SiAr}_2)(\mu\text{-SiAr}_3)\text{Rh}(\text{H})(\text{PiPr}_3)]$ ($\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-FC}_6\text{H}_4$), wurden gemäß Gleichung (2)

hergestellt und sind wie Komplexe mit Alkylbrücken interessante Strukturmodelle für mögliche Zwischenstufen bei der Wanderung von Liganden.^[35] Besonders hervorzuheben ist die Spiegelsymmetrie dieses Moleküls. Die Isolierung dieses Dirhodiumkomplexes kam gerade zur rechten Zeit: Unabhängige Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen, einschließlich unserer, hatten ergeben, dass der Silylligand in Zweikernkomplexen intramolekular von einem Metallzentrum zum anderen wandern kann. Bei ihren Untersuchungen an Dirutheniumkomplexen haben Akita, Morooka und Mitarbeiter^[36] [Gl. (3)] sowie Girolami und Mitarbeiter^[37] [Gl. (4)] aus temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen gefolgert, dass der SiR_3 -Ligand reversibel von einem Ru-Zentrum zum anderen springen kann; es wurde ein Intermediat mit einem $\mu\text{-SiR}_3$ -Liganden postuliert, das allerdings nicht isoliert werden konnte.



In unseren eigenen Untersuchungen an Fe-Pt-Komplexen gelang uns die Isolierung und die strukturelle Charakterisierung von isomeren Komplexen, bei denen ein Silylligand entweder an Fe oder an Pt gebunden ist; wir konnten auch die Faktoren untersuchen, die diese ungewöhnliche Isomerisierung auslösen (Schema 3).^[38] Es wurde gezeigt, dass diese Reaktion intramolekular verläuft und durch ein äußeres Nucleophil wie CO oder Isonitril begünstigt werden kann. Der Verlauf der Silylgruppenwanderung ist abhängig a) von den sterischen Eigenschaften des SiR_3^1 -Liganden, wobei die Wanderungsgeschwindigkeit für eine gegebene $\mu\text{-PR}^2\text{R}^3$ -Brücke ($\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$) in der Reihenfolge $\text{Si}(\text{OMe})_3 > \text{SiMe}_2\text{Ph} > \text{SiMePh}_2 > \text{SiPh}_3$ abnimmt, b) von der Phosphidobrücke, wobei die Wanderungsgeschwindigkeit für einen gegebenen Silylliganden ($\text{R}^1 = \text{OMe}$) in der Reihenfolge $\mu\text{-PPh}_2 > \mu\text{-PHCy}$ abnimmt, und c) vom externen Nucleophil. Wir nehmen an, dass dieser dyotrope Prozess über ein

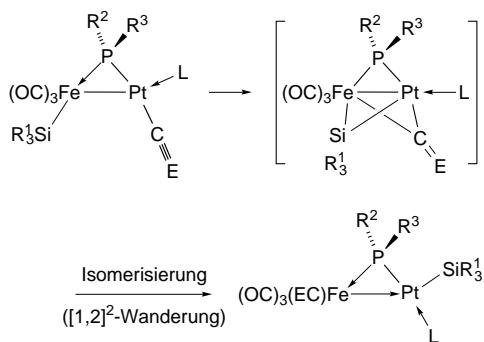


Schema 2. Umwandlungen von Liganden auf Oberflächen.

2. Verbrückende Silylliganden

Interessant ist nun die Situation bei den schwereren Silylanaloga, den Übergangsmetallsilylkomplexen. Sowohl hinsichtlich grundsätzlicher Fragen als auch wegen der Vergleichsmöglichkeiten mit ihren Kohlenstoffhomologen sowie ihrer Reaktivität und Beteiligung in zahlreichen katalytischen Reaktionen sind sie von erheblicher (wirtschaftlicher) Bedeutung.^[32]

Bis vor kurzem waren die einzigen Komplexe, bei denen ein verbrückender Silylligand durch Röntgenbeugung nachgewiesen worden war, Borane^[33] und der mehrkernige Kupferkomplex $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Cu}_5\text{Cl}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$.^[34] Untersuchungen auf dem Gebiet der Dirhodiumchemie ermöglichen jetzt jedoch die vollständige Charakterisierung der ersten Komplexe, bei denen der Silylligand eine symmetrische verbrückende Position zwischen den Metallzentren einnimmt. Diese Komplexe, $[(i\text{Pr}_3\text{P})(\text{H})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-SiAr}_2)(\mu\text{-SiAr}_3)\text{Rh}(\text{H})(\text{PiPr}_3)]$ ($\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-FC}_6\text{H}_4$), wurden gemäß Gleichung (2)



$E = O$; $L = CO, PR_3$

$$E = NR; L = CNR$$

$R^1 = OMe, Me, Ph; R^2, R^3 = H, Ph, Cy$

(nicht alle Kombinationen)

Schema 3. Dyotroper konzertierter Mechanismus der Silylgruppenwanderung bei Fe-Pt-Komplexen.

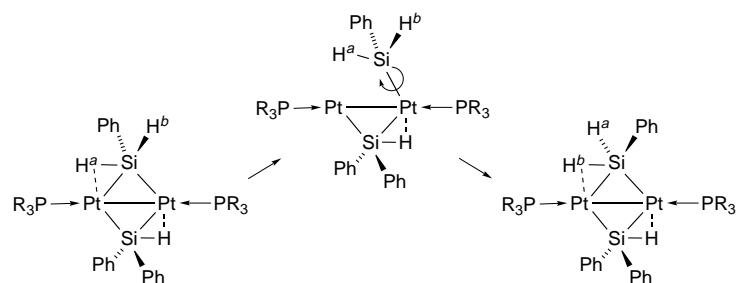
Intermediat mit einem verbrückenden Silylliganden verläuft [38]

Umwandlungen dieser Art wurden zwar bisher erst selten beobachtet.^[39] Es ist davon auszugehen, dass solche Bindungsweisen wahrscheinlich häufiger vorkommen oder in Intermediaten auftreten, als bisher angenommen wurde. Untersuchungen mit Dirutheniumkomplexen,^[36b] die zu denen aus Gleichung (3) analog sind, und mit heteronuclearen Mo-Re-Komplexen^[40] zufolge kann auch ein SnMe_3^- - bzw. ein

SnPh₃-Ligand reversibel von einem Metallzentrum zum anderen wandern.

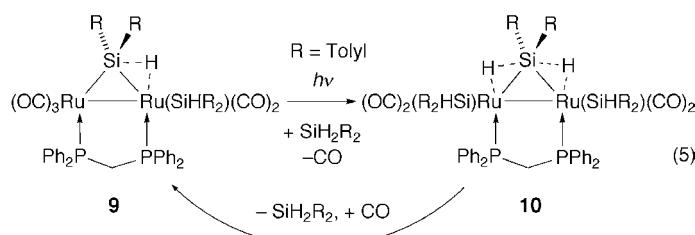
Bei Mono- und Diorganosilyllganden herrschen agostische M... Si...H-Wechselwirkungen vor, wie z.B. bei **8**. Dadurch wird die in den oben genannten Beispielen beobachtete Symmetrie aufgehoben.^[41] Diese Situation ähnelt den

Fällen, in denen ein Alkylligand eine M-C- σ -Bindung und eine agostische M…C…H-Dreizentren-Zweielektronen-Bindung zum benachbarten Metallzentrum eingeht und so eine unsymmetrische Brücke bildet. Eine derartige Wechselwirkung kann als „arrested stage“ auf der Reaktionskoordinate in Richtung einer vollständigen Addition der Si-H-Bindung aufgefasst werden, einem Schlüsselschritt beispielsweise bei der metallkatalysierten Dehydrokupplung von Hydrosilanen zu Siliciumoligomeren und -polymeren. In den meisten Fällen (M = Pd, Pt, Fe, W, Ti) sind die beiden M(μ - η^2 -HSi)-Einheiten coplanar,^[42] doch wurde auch ein Dirhodiumkomplex charakterisiert, bei dem sie nahezu senkrecht zueinander stehen.^[43] Ein Austausch zwischen verbrückenden und terminalen Silylliganden und terminalen und verbrückenden Hydridliganden wurde aufgrund des bei manchen verbrückten Diplatinkomplexen beobachteten fluktuierenden Verhaltens postuliert (Schema 4).^[42b] Man sollte dies auch bei der Betrachtung von Phosphanliganden (Abschnitt 3) berücksichtigen, bei denen eine terminale Bindung als Regelfall angenommen wurde, bis verbrückende Bindungsweisen im Rahmen von Reaktionsmechanismen vorge-



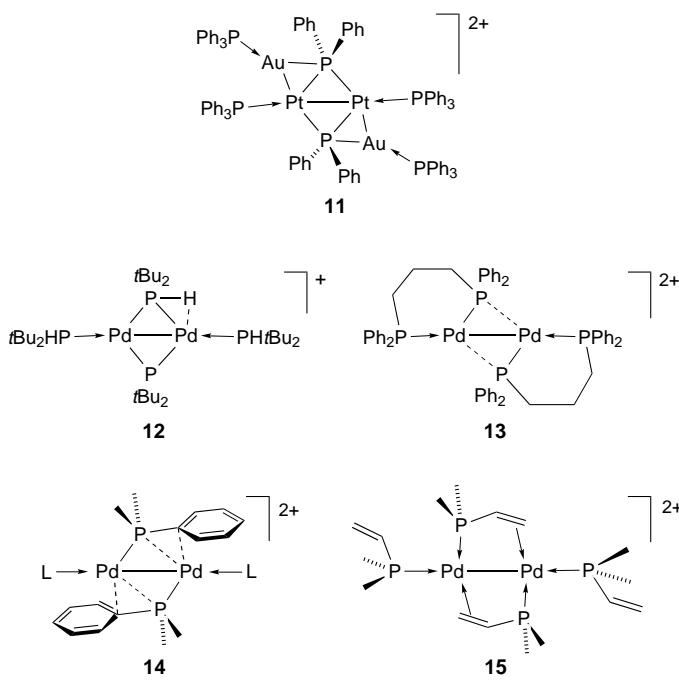
Schema 4. Fluktuierendes Verhalten bei verbrückten Diplatinkomplexen durch den Austausch von verbrückenden und terminalen Silyl- und Hydridliganden.

schlagen und schließlich auch in Strukturen nachgewiesen werden konnten. Vor kurzem wurde gezeigt, dass die photochemische Reaktion des μ -Silylkomplexes **9** mit SiH_2R_2 in einem verschlossenen Glasrohr bei ca. 5 °C den μ -Silan-komplex **10** liefert, während in einer CO-Atmosphäre bei Raumtemperatur die Rückreaktion zu **9** stattfindet [Gl. (5)]^[44].

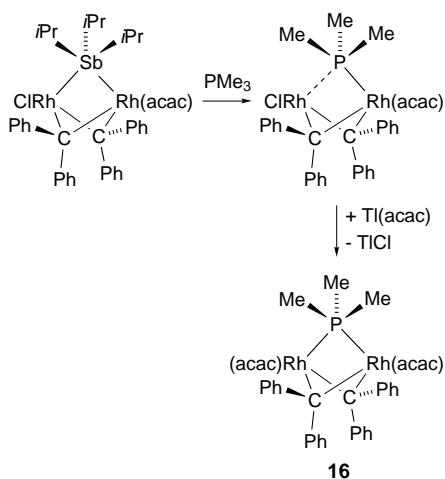


3. Verbrückende Phosphanliganden

Aus der Isolobalbeziehung zwischen den Alkyl-, Silyl- und Phosphanliganden $(CR_3)^- \leftrightarrow (SiR_3)^- \leftrightarrow PR_3$ ergibt sich naturgemäß auch die Frage nach der Bindungsweise von Phosphanen in Zweikern- und Clusterkomplexen. Auf der Basis der Kristallstrukturbestimmung des Pt_2Au_2 -Clusters **11**, des ersten Platin-Gold-Clusters, der Isolobalanalogie $Au(PPh_3) \leftrightarrow H$ und theoretischer Betrachtungen (man beachte übrigens die auffallende Ähnlichkeit zwischen **11** und der oben erwähnten Spezies **8**!) wurde 1989 die Möglichkeit einer zweifach verbrückenden Bindungsweise bei Phosphanliganden vorhergesagt.^[45] Bis vor kurzem lagen allerdings ausschließlich Beispiele für semiverbrückende Phosphane vor, interessanterweise auf dem Gebiet der Dipalladiumverbindungen. Nach der Isolierung von **12**^[46] und **13**^[47] wurden noch einige weitere Beispiele beschrieben,^[48] darunter Komplexe mit Arylphosphanliganden, deren *ipso*-C-Atom sich an einer Dreizentren-Zweielektronen-Bindung beteiligt, wie z.B. bei **14**.^[47, 49] Da die P-H- und P-C(Aryl)- σ -Bindungen in Komplexen des Typs **12** bzw. **14** über eine agostische Wechselwirkung zwei zusätzliche Elektronen beisteuern, lassen sich diese Phosphanliganden formal als Vierelektronen-Donoren gegenüber den Metallzentren auffassen. Hierin ähneln sie in gewisser Weise den verbrückenden Diphenylvinylphosphanliganden in $[[Pd[\mu-PPh_2(CH=CH_2)]-[PPh_2(CH=CH_2)]]_2]^{2+}$ **15**.^[50] Allerdings wechselwirkt das Phosphoratom in diesem Komplex eindeutig nur mit einem der Metallzentren, weshalb derartige Systeme nicht in den Rahmen unserer Diskussion gehören.

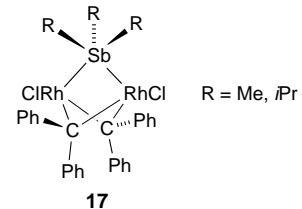


Bis vor kurzem war noch kein Beispiel für einen symmetrisch verbrückenden $\mu_2\text{-PR}_3$ -Liganden charakterisiert worden, lediglich eine Bindungsanalyse der Modellverbindung $\{[(\text{H}_3\text{P})\text{Cu}(\mu\text{-PPH}_3)]_2\}^+$ war bereits durchgeführt worden.^[51] Diesem Mangel wurde jüngst durch eine elegante Untersuchung von Werner und Mitarbeitern abgeholfen, die den ungewöhnlichen Rhodium-Zweikernkomplex **16** herstellen konnten (Schema 5); dieser enthält einen PMe_3 -Liganden, der eine fast symmetrische Brücke zwischen den beiden Rhodiumzentren bildet ($\text{Rh-(}\mu\text{-P)} 2.2707(7)$ und $2.5700(8) \text{ \AA}$).^[52] Zudem wurden in dieser Arbeit weitere Dirhodiumkomplexe mit einem semiverbrückenden PMe_3 -Liganden beschrieben. Das ^{31}P -NMR-Signal des $\mu\text{-PMe}_3$ -Liganden von **16** ist infolge der Kopplung mit zwei äquivalenten Rhodiumatomen ein Triplet. Dieser Komplex ist nach den 1994 beschriebenen verwandten Komplexen **17**, den ersten Komplexen mit verbrückenden Stibanyligenanden,^[53a,b] erst das zweite Beispiel für eine symmetrische Verbrückung



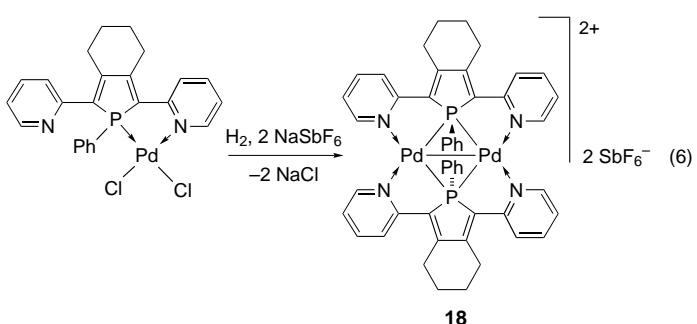
Schema 5. Synthese des ersten Komplexes mit einem verbrückenden PMe₃-Liganden. acac = Acetylacetonat.

durch einen ER₃-Liganden der 15. Gruppe. Die hohe Symmetrie dieser Moleküle erinnert an die der Zweikernkomplexe mit einem verbrückenden Silylliganden und steht mit früheren Vorhersagen in Einklang.^[45] Interessant ist, dass sich **17** nicht



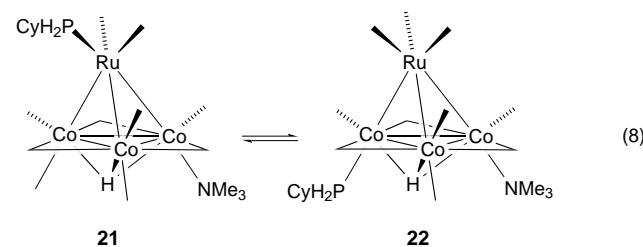
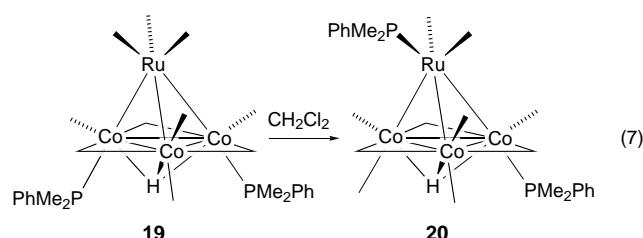
direkt über eine Substitution des Stibanyligranden durch PMe_3 in **16** überführen ließ, während $\text{Sb}i\text{Pr}_3$ leicht durch kleinere Stibane wie SbMe_3 oder SbEt_3 substituiert werden kann.^[53c]

Kurz nachdem der Komplex **16** beschrieben worden war, berichteten Réau, Halet und Mitarbeiter über einen eleganten Zugang zum Dipalladiumkomplex **18** mit einem symmetrisch verbrückenden Phospholliganden [Gl. (6)] und lieferten



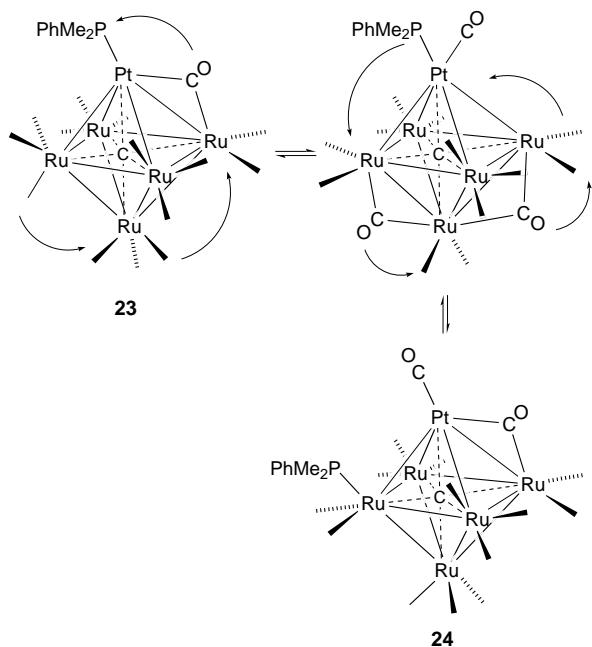
eine theoretische Analyse der bindenden Wechselwirkungen.^[54] Diese Bindungssituation in einem (auch hier wieder!) hoch symmetrischen Molekül scheint bemerkenswert stabil zu sein, was auf stark delokalisierte Pd-Pd- und Pd-P-Bindungen zurückzuführen ist, sodass dieser Komplex nicht mit CO und PPh_3 reagiert.

Es sind zahlreiche Beispiele für einen intramolekularen, dynamischen Ligandenaustausch zwischen den Metallatomen von Mehrkern- und Clusterkomplexen bekannt, am häufigsten bei CO-, CNR- und NO-Liganden.^[55] Bis vor kurzem gab es jedoch nur eine einzige Untersuchung, die sich mit der intramolekularen Natur des auf der NMR-Zeitskala raschen Austauschs eines Phosphanliganden zwischen zwei Metallzentren befasste.^[56] Die Isolierung von Komplexen mit verbrückenden PR₃-Liganden ist daher diesbezüglich sowie für kürzlich an Clusterkomplexen durchgeführte Reaktivitätsuntersuchungen, die die Möglichkeit einer intramolekularen Phosphanwanderung untermauern, von besonderem Interesse. So fand man bei Untersuchungen zur Metallzentren-Selektivität bei Reaktionen von tetraedrischen MCo₃-Carbonylclustern (M = Fe, Ru), dass leicht eine Wanderung des Phosphanliganden von einem der Metallzentren zu einem benachbarten stattfindet. Das kinetische Produkt [HRuCo₃(CO)₁₀(PMe₂Ph)] **19** ([Co-P,Co-P]-Isomer) der Reaktion von [HRuCo₃(CO)₁₁(PMe₂Ph)] mit PMe₂Ph wandelt sich quantitativ in sein [Co-P,Ru-P]-Isomer **20** um, wenn man eine CH₂Cl₂-Lösung von **19** einige Stunden stehen lässt [Gl. (7)].^[57] Auch die Umwandlung der [Co-P,Ru-P]- und [Co-P,Co-P]-Isomere **21** und **22** ineinander über eine Wanderung des Phosphanliganden zwischen Ru und Co wurde diskutiert [Gl. (8)].^[58]



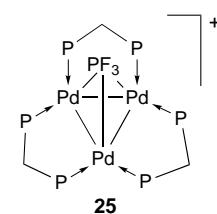
Temperaturabhängige NMR-Untersuchungen von Adams et al. lassen jetzt darauf schließen, dass die wechselseitige Umwandlung des Platin-Phosphan-Isomers **23** in das Ruthenium-Phosphan-Isomer **24** des Carbidoclusters $[\text{PtRu}_5(\text{CO})_{15}(\text{PMe}_2\text{Ph})(\mu_6-\text{C})]$ über eine intramolekulare Verschiebung des Phosphan- und der Carbonylliganden zwischen den Metallatomen verläuft (Schema 6).^[59] Auch hier fällt wieder der Kontrast zwischen der sehr häufig beobachteten und stabilen Verbrückung durch μ_2 -CO- und μ_3 -CO-Liganden in der Carbonylchemie und dem Mangel an Daten zu Phosphanliganden auf, obwohl Letztere zu den bekanntesten und am häufigsten verwendeten Liganden in der Molekülchemie von Metallen gehören.

Dreifach verbrückende Phosphane sollten nicht ausgeklammert werden: So wurde ein Komplex mit einem dreifach verbrückenden Phosphanliganden, der Palladiumcluster **25**,



Schema 6. Vorschlag zum Mechanismus der Clusterisomerisierung über intramolekulare Verschiebung des Phosphan- und der Carbonylliganden zwischen den Metallatomen.

beschrieben,^[60] obgleich die Situation des μ_3 -PF₃-Liganden, eines atypischen, starken π -Acceptors, in **25** eher mit der des bekannten dreifach verbrückenden CO-Liganden, also einem Zweielektronen-Donor, verglichen werden sollte.



Ein bemerkenswerter Zufall ist auch, dass unabhängige Reaktivitätsstudien zur intramolekularen Wanderung der isolobalen Silyl- und Phosphanliganden – ob reversibel oder nicht – innerhalb so kurzer Zeit veröffentlicht wurden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Wir hoffen, hier ein nützliches Schema geliefert zu haben, mit dem sich neuartige und immer noch seltene verbrückende Bindungsweisen von bekannten Liganden wie Alkyl-, Silyl- und Phosphanliganden in der Zweikernkomplex- und Clusterchemie bewerten und zueinander in Beziehung setzen lassen. Diese Liganden haben nicht nur alle ein sp³-hybridisiertes Donoratom, sondern stehen auch über die Isolobalanalogie miteinander in Beziehung. Wie die Charakterisierung stabiler Komplexe, in denen sie als symmetrische Brücken fungieren, bestätigt, sind diese Bindungssituationen keinesfalls von Natur aus thermodynamisch instabil. Experimentellen Befunden zufolge ist wahrscheinlich eine höhere Molekülsymmetrie erforderlich, damit diese Liganden auf ihrem Weg von einem Metall zum anderen „gestoppt“ werden können; allerdings kann bei diesem Intermediat auch eine agostische Bindung beteiligt sein – eine Situation, die vor allem dann begünstigt ist, wenn das Metallgerüst nicht völlig symmetrisch ist. Die Strukturuntersuchungen werden sehr schön durch Reaktivitätsstudien ergänzt, die darauf hindeuten oder gar belegen, dass diese Liganden in der Tat in der Lage sein sollten, in Intermediaten oder Übergangszuständen Brücken zwischen Metallzentren zu bilden. Das konsistente Bild, das sich aus diesen aktuellen Untersuchungen ergibt, lässt eindeutig darauf schließen, dass das Phänomen verbrückender Liganden tatsächlich häufiger vorkommen könnte als ursprünglich angenommen und in Zukunft bei Reaktivitätsuntersuchungen, einschließlich katalytischer Mechanismen, auf jeden Fall in die Überlegungen einzbezogen werden sollte.

- [1] J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* **1983**, 83, 135.
- [2] P. Braunstein, C. de Bellefon, S.-E. Bouaoud, D. Grandjean, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5282.
- [3] P. J. Dyson in *Metal Clusters in Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 1028.
- [4] O. Rossell, M. Seco, G. Segalés in *Metal Clusters in Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 1053.
- [5] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 1.
- [6] W. T. Klooster, R. S. Lu, R. Anwander, W. J. Evans, T. F. Koetzle, R. Bau, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1268.
- [7] W. M. Boesveld, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D. S. Liu, S. Tian, *Organometallics* **2000**, 19, 4030.
- [8] G. S. McGrady, J. F. C. Turner, R. M. Ibberson, M. Prager, *Organometallics* **2000**, 19, 4398.

- [9] a) J. Klosin, G. R. Roof, E. Y. X. Chen, K. A. Abboud, *Organometallics* **2000**, *19*, 4684; b) Z. K. Yu, J. M. Wittbrodt, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9338.
- [10] E. Y. X. Chen, K. A. Abboud, *Organometallics* **2000**, *19*, 5541.
- [11] a) K. Vanka, M. S. W. Chan, C. C. Pye, T. Ziegler, *Organometallics* **2000**, *19*, 1841; b) M. S. W. Chan, T. Ziegler, *Organometallics* **2000**, *19*, 5182.
- [12] R. R. Schrock, A. L. Casado, J. T. Goodman, L. C. Liang, P. J. Bonitatebus, W. M. Davis, *Organometallics* **2000**, *19*, 5325; für einen weiteren kristallographisch charakterisierten Komplex mit einer $\text{Zr}-\text{CH}_3-\text{Zr}$ -Brücke siehe: A. P. Duncan, S. M. Mullins, J. Arnold, R. G. Bergman, *Organometallics* **2001**, *20*, 1808.
- [13] H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Demtschuk, G. A. Molander, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 70.
- [14] C. J. Schaverien, *Organometallics* **1994**, *13*, 69.
- [15] a) E. Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391; b) X. J. Song, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 1004; c) S. Kleinhenz, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3573.
- [16] M. A. Kulzick, R. A. Andersen, E. L. Muetterties, V. W. Day, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 221.
- [17] D. J. Schwartz, G. E. Ball, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6027.
- [18] J. H. Shin, G. Parkin, *Chem. Commun.* **1998**, 1273.
- [19] M. C. W. Chan, J. M. Cole, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, *Chem. Commun.* **1997**, 2345.
- [20] a) B. E. Bursten, R. H. Cayton, *Organometallics* **1986**, *5*, 1051; b) F. Ozawa, J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1319.
- [21] G. M. Dawkins, M. Green, A. G. Orpen, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 41.
- [22] a) R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7726; b) D. H. Hamilton, J. R. Shapley, *Organometallics* **2000**, *19*, 761; c) A. J. Schultz, J. M. Williams, R. B. Calvert, J. R. Shapley, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1978**, *18*, 319.
- [23] A. Fukuoka, T. Sadashima, I. Endo, N. Ohashi, Y. Kambara, T. Sugiura, K. Miki, N. Kasai, S. Komiya, *Organometallics* **1994**, *13*, 4033.
- [24] J. R. Torkelson, F. H. Antwi-Nsiah, R. McDonald, M. Cowie, J. G. Pruis, K. J. Jalkanen, R. L. DeKock, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3666.
- [25] X. Q. Yan, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, X. H. Zhang, R. Nagelkerke, D. Sutton, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1237.
- [26] E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, A. Wiedemann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 79.
- [27] a) R. D. Thomas, M. T. Clarke, R. M. Jensen, T. C. Young, *Organometallics* **1986**, *5*, 1851; b) G. H. Penner, Y. C. P. Chang, *Chem. Commun.* **2000**, 1803.
- [28] T. Beringhelli, G. D'Alfonso, M. Panigati, F. Porta, P. Mercandelli, M. Moret, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2307.
- [29] T. K. Dutta, J. C. Vites, G. B. Jacobsen, T. P. Fehlner, *Organometallics* **1987**, *6*, 842.
- [30] R. D. Adams, I. T. Horváth, *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, *33*, 127.
- [31] a) E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 91; b) R. C. Baetzold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4271; c) G. A. Somorjai, S. M. Davis, *Platinum Met. Rev.* **1983**, *27*, 54; d) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 29 (Hrsg.: B. C. Gates, L. Guczi, H. Knözinger), Elsevier, Amsterdam, **1986**; e) P. Braunstein, J. Rosé in *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: R. D. Adams, F. A. Cotton), Wiley-VCH, New York, **1998**, S. 443; f) G. Papoian, J. K. Nørskov, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4129.
- [32] a) B. Marciniec, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon, Oxford, **1992**; b) P. Braunstein, M. Knorr, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 21; c) H. K. Sharma, K. H. Pannell, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1351; d) N. Auner, J. Weis, *Organosilicon Chemistry III. From Molecules to Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**; e) F. Gauvin, J.-F. Harrod, H. G. Woo, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 363; f) G. Kickelbick, U. Schubert, *Monatsh. Chem.* **1998**, *129*, 329; g) P. Braunstein, M. Knorr, C. Stern, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 903; h) H. Tobita, H. Ogino, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 223; i) J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175; j) I. Beletskaya, C. Moberg, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3435; k) M. Sugimoto, Y. Ito, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3221.
- [33] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6042.
- [34] A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 121.
- [35] a) K. Osakada, T.-A. Koizumi, T. Yamamoto, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 349; b) K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 323.
- [36] a) M. Akita, T. Oku, R. Hua, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1670; b) M. Akita, R. Hua, T. Oku, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1996**, *15*, 4162.
- [37] a) W. Lin, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3022; b) W. Lin, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Organometallics* **1994**, *13*, 2309; c) Q. D. Shelby, W. Lin, G. S. Girolami, *Organometallics* **1999**, *18*, 1904.
- [38] a) P. Braunstein, M. Knorr, B. Hirle, G. Reinhard, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1583; b) P. Braunstein, M. Knorr, G. Reinhard, U. Schubert, T. Stähfeldt, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4265.
- [39] P. Braunstein, T. Faure, M. Knorr, *Organometallics* **1999**, *18*, 1791.
- [40] E. M. López, D. Miguel, J. Pérez, V. Riera, C. Bois, Y. Jeannin, *Organometallics* **1999**, *18*, 490.
- [41] Y.-J. Kim, S.-C. Lee, J.-I. Park, K. Osakada, J.-C. Choi, T. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 417.
- [42] a) S.-H. Choi, Z. Lin, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *608*, 42; b) J. Braddock-Wilking, Y. Levchinsky, N. P. Rath, *Organometallics* **2000**, *19*, 5500.
- [43] L. Rosenberg, M. D. Fryzuk, S. J. Rettig, *Organometallics* **1999**, *18*, 958.
- [44] a) H. Hashimoto, Y. Hayashi, M. Kira, *Abstr. Pap. 32nd Organosilicon Symp. (Milwaukee, WI)* **1999**, P-48; b) H. Hashimoto, Y. Hayashi, M. Kira, *Abstr. Pap. 12th Int. Symp. Organosilicon Chem. (Sendai, Japan)* **1999**, P037; c) I. Aratani, H. Hashimoto, C. Kabuto, M. Kira, *Abstr. Pap. Int. Chem. Congr. Pacific Basin Soc. (Honolulu, HI)* **2000**, P882.
- [45] R. Bender, P. Braunstein, A. Dedieu, Y. Dusausoy, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 923.
- [46] A. Albinati, F. Lanza, M. Pasquali, M. Sommovigo, P. Leoni, P. S. Pregosin, H. Rüegger, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4690.
- [47] P. H. M. Budzelaar, P. W. N. W. van Leeuwen, C. F. Roobek, A. G. Orpen, *Organometallics* **1992**, *11*, 23.
- [48] a) P. Leoni, M. Pasquali, M. Sommovigo, F. Laschi, P. Zanello, A. Albinati, F. Lanza, P. S. Pregosin, H. Rüegger, *Organometallics* **1993**, *12*, 1702; b) P. Leoni, M. Pasquali, A. Fortunelli, G. Germano, A. Albinati, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9564; c) P. Leoni, G. Pieri, M. Pasquali, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 657.
- [49] T. Murahashi, T. Otani, T. Okuno, H. Kurokawa, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 537.
- [50] W. L. Wilson, J. H. Nelson, N. W. Alcock, *Organometallics* **1990**, *9*, 1699.
- [51] P. Alemany, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4266.
- [52] T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3909.
- [53] a) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 97; b) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 331; c) P. Schwab, J. Wolf, N. Mahr, P. Steinert, U. Herber, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4471.
- [54] M. Sauthier, B. Le Guennic, V. Deborde, L. Toupet, J.-F. Halet, R. Réau, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 228.
- [55] L. J. Farrugia, A. G. Orpen in *Metal Clusters in Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 1001.
- [56] A. M. Bradford, G. Douglas, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1990**, *9*, 409.
- [57] P. Braunstein, J. Rosé, D. Toussaint, S. Jääskeläinen, M. Ahlgren, T. A. Pakkanen, J. Pursiainen, L. Toupet, D. Grandjean, *Organometallics* **1994**, *13*, 2472.
- [58] S. Bouherou, P. Braunstein, J. Rosé, L. Toupet, *Organometallics* **1999**, *18*, 4908.
- [59] R. D. Adams, B. Captain, W. Fu, P. J. Pellechia, *Chem. Commun.* **2000**, 937.
- [60] A. L. Balch, B. J. Davies, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8592.