

Kurzlebige Moleküle als Liganden in Koordinationsverbindungen

Von Günter Schmid^[*]

Kurzlebige Moleküle, die sich unter Normalbedingungen einer Isolierung entziehen, können häufig als Liganden in Koordinationsverbindungen auftreten. Als Beispiele seien Carben-, Cyclobutadien- oder Thiocarbonyl-Komplexe genannt, in welchen die instabilen Moleküle CR^1R^2 , C_4H_4 und CS durch die Koordination an Metallatome eine Stabilisierung erfahren.

Unsere Versuche, auf diesem Wege niedere Oxidationsstufen von Hauptgruppenelementen zu stabilisieren, führten bei Verbindungen des Bors, Aluminiums und Siliciums zum Erfolg.

Borylene vom Typ BNR_2 existieren als Liganden in Carbonylisen-Derivaten $(\text{CO})_4\text{FeBNR}_2$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5), die sich vom Pentacarbonylisen ableiten, in dem eine CO-Gruppe durch BNR_2 ersetzt ist. Aluminium(I) in Form des instabilen $\text{AlN}(\text{CH}_3)_2$ ersetzt eine Carbonylgruppe in $(\text{CO})_4\text{FeBr}_2$ und bildet so das durch die Aminogruppen verbrückte, dimere $\{(\text{CO})_3[(\text{CH}_3)_2\text{NAl}]\text{FeBr}_2\}_2$. Schließlich können Silylene SiX_2 ($\text{X}=\text{Cl}$, Br oder J) in Platinkomplexen der Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{SiX}_2)_2$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br) bzw. in $[(\text{CO})_5\text{WSiJ}_2]_2$

fixiert werden, wo SiJ_2 anstelle einer CO-Gruppe von Hexacarbonylwolfram auftritt. Der dimere Charakter der Verbindung dürfte auf $\text{Si}-\text{J} \rightarrow \text{Si}$ -Brücken zurückzuführen sein, die eine bessere koordinative Absättigung der Siliciumatome bewirken, wobei die formale Oxidationsstufe +2 erhalten bleibt. Ähnliche Bindungsverhältnisse scheinen in der dimeren Aluminium(I)-Verbindung $\{(\text{CO})_3[(\text{CH}_3)_2\text{NAl}]\text{FeBr}_2\}_2$ vorzuliegen, wo Dimethylaminogruppen als Brückenliganden zwischen Aluminiumatomen fungieren, ohne den einwertigen Charakter der Al-Atome zu verändern.

Die Al—N-Bindungen sind Einschleibsreaktionen leicht zugänglich, wie Reaktionen mit CO_2 und CO beweisen.

Die Bindungsverhältnisse in den B^{I} -, Al^{I} - und Si^{II} -Komplexen werden geprägt durch das Bestreben des Hauptgruppenelements, sich elektronisch abzusättigen. Dies kann durch Rückbindungen seitens der Metallatome geschehen. Über das Ausmaß dieser Rückbindungen herrscht Unklarheit. Andererseits vermögen auch die Liganden NR_2 , Cl , Br und J den Elektronenmangel der Elemente Bor, Aluminium und Silicium durch π -Bindungsanteile zu verringern. In den dimeren Verbindungen $\{(\text{CO})_3[(\text{CH}_3)_2\text{NAl}]\text{FeBr}_2\}_2$ und $[(\text{CO})_5\text{WSiJ}_2]_2$ kommt der Erhöhung der Koordinationszahl am Aluminium und Silicium offensichtlich mehr Bedeutung zu, als einer intramolekularen Absättigung durch π -Bindungsanteile.

[*] Prof. Dr. G. Schmid
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

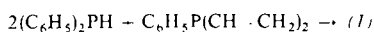
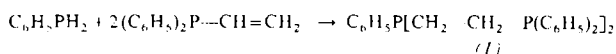
[Anorganisches Colloquium der Universität, am 15. Juni 1972 in München] [VB 359]

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Über Poly(tert.-phosphane) und deren Metallkomplexe berichtet zusammenfassend R. B. King. tert.-Phosphane spielen als Liganden eine wichtige Rolle in der Koordinationschemie. Eine neue Synthesemethode besteht in der Addition einer P—H-Bindung an die Doppelbindung eines Vinylphosphans in Gegenwart eines basischen Katalysators wie Phenyl-Li:



Auch gemischte Arsan-Phosphan-Verbindungen lassen sich nach diesem Prinzip gewinnen. Ferner gelingt die Synthese von P^{III} - und As^{III} -Derivaten durch Addition von P—H- und As—H-Bindungen z. B. an Vinylisocyanid. Dabei entstehen Azaphospholine. — Die neuen Verbindungen vom Typ (1) geben mit Übergangsmetallen zahlreiche neue Komplexe, in denen sie als ein-, zwei- und/oder dreizählige Liganden fungieren. Die Koordinationschemie der Poly(tert.-phosphane) eröffnet neue Möglichkeiten auf Gebieten praktischer Bedeutung (Stickstoff-Fixierung, Brennstoffzellentechnologie, homogene Hydrierung, Katalysatoren für neue Prozesse). [Some Recent Studies on Poly(tertiary phosphines) and Their Metal Complexes. Accounts Chem. Res. 5, 177–185 (1972); 32 Zitate]

[Rd 537—M]

Die Reduktion organischer Verbindungen durch Alkoxyhydridoaluminat (1) behandeln in einer Übersicht J. Málek und M. Černý. Einführung von Alkoxygruppen in LiAlH_4 , NaAlH_4 und AlH_3 ändert die Raumerfüllung und modifi-