

ANGEWANDTE CHEMIE

94. Jahrgang 1982
Heft 10
Seite 725-808

Brücken zwischen Anorganischer und Organischer Chemie (Nobel-Vortrag)**

Von Roald Hoffmann*

Robert B. Woodward mit seiner überragenden Befähigung, im Chaos das ordnende Prinzip zu erkennen, war einer meiner Lehrer. Ihm widme ich diesen Vortrag, denn gerade unsere Zusammenarbeit über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, über jene elektronischen Faktoren, die den Ablauf chemischer Reaktionen bestimmen, wird durch die Hälfte des Chemie-Nobelpreises 1981 anerkannt. Von Woodward habe ich vieles gelernt: welche Bedeutung experimentellem Anreiz für die Theorie zukommt, die Kunstfertigkeit der Konstruktion von Erklärungen, und eine wie wichtige Rolle die Ästhetik in der Wissenschaft spielt. Ich will versuchen zu zeigen, wie diese Charakteristika chemischer Theorie sich anwenden lassen, um gedankliche Brücken zwischen Anorganischer und Organischer Chemie zu schlagen.

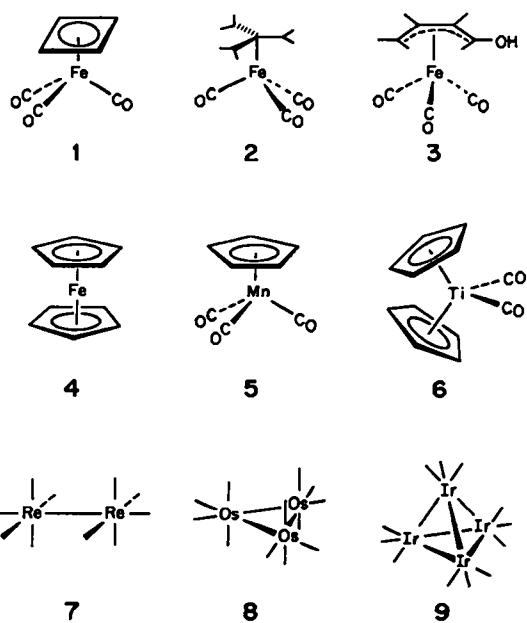
Fragmente

Ketten, Ringe, Substituenten – dies sind die Bausteine des wunderbaren Gebäudes der modernen Organischen Chemie. Jeder Kohlenwasserstoff kann auf dem Papier aus Methylgruppen (CH_3), Methylengruppen (CH_2), Methylidengruppen (CH) und aus Kohlenstoffatomen (C) aufgebaut werden. Durch Substitution und Einführung von Heteroatomen lassen sich alle vorstellbaren Gerüste, vom Ethan bis hin zum Tetrodotoxin, erhalten.

Die letzten dreißig Jahre haben eine bemerkenswerte Renaissance der Anorganischen Chemie und insbesondere eine Blüte der Chemie metallorganischer Verbindungen von Übergangsmetallen erbracht. Die Komplexe 1–9 sind eine Auswahl einfacherer Schöpfungen des Laboratoriums aus diesem reichen und stetig wachsenden Gebiet.

Die Strukturen 1–3 verdeutlichen auf einen Blick eine bemerkenswerte Eigenschaft von Übergangsmetall-Fragmenten. Es sind drei Tricarbonyleisen-Komplexe organi-

scher Spezies – des Cyclobutadiens, des Trimethylenmethans und des 1-Hydroxy-1,3-butadiens (eines Enols) – die für sich selbst geringe kinetische oder thermodynamische



[*] Prof. Dr. R. Hoffmann
Department of Chemistry, Cornell University
Ithaca, NY 14853 (USA)

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1982. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.

Stabilität aufweisen würden. Koordiniert an $\text{Fe}(\text{CO})_3$, jedoch sind diese Moleküle relativ stabil, die Verbindungen existieren in Flaschen abgefüllt. Das anorganische Fragment ist dabei nicht nur schwach gebundener, unbeteiliger „Zuschauer“, sondern verwandelt die Bindungsbeziehungen im koordinierten Molekül wesentlich und in starkem Ausmaß.

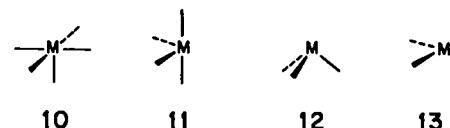
Die Strukturen 4–6 enthalten den allgegenwärtigen Cyclopentadienyl-Liganden (Cp), zwei davon im archetypischen Ferrocen, nur einen in $\text{CpMn}(\text{CO})_3$, wiederum zwei, gegeneinander abgewinkelt in $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$. Die Strukturen 7–9 führen schließlich hin zu einfachsten Beispielen der aufsprießenden Klasse der Cluster-Ensembles aus zwei oder mehr Metallatomen, verzerrt durch externe Liganden.

Wenn wir nach Ordnung, nach Einheitlichkeit, nach einem Weg des Nachdenkens über diese Komplexe suchen, ist unschwer zu erkennen, daß deren Moleküle als Bausteine Ligand-Übergangsmetall-Fragmente ML_n wie $\text{M}(\text{CO})_5$, $\text{M}(\text{CO})_4$, $\text{M}(\text{CO})_3$ oder MCp enthalten. Es sei sofort angemerkt, daß der Carbonylligand nichts Besonderes darstellt; er ist nur ein repräsentativer und häufiger Bestandteil metallorganischer Komplexe. Phosphane, Olefine oder Alkylgruppen tun es ebenso.

Um die Komplexe 1–9 gedanklich zu rekonstruieren, benötigen wir Kenntnisse über die Elektronenstruktur der Fragmente. Für das einfache, qualitative Bild der chemischen Bindung in diesen Molekülen, nach dem wir suchen, brauchen wir allerdings nicht jedes letzte Detail der Elektronenstruktur jedes Moleküls. Es wird genügen, die Grenzorbitale der Fragmente zu kennen – die höherliegenden besetzten und niedrigliegenden unbesetzten Energieniveaus – mit anderen Worten die valenzaktiven Orbitale jedes Fragments. Es ist *Kenichi Fukui*, der uns die Bedeutung der Grenzorbitale gelehrt hat. Im folgenden wird sich zeigen, daß gerade die Ähnlichkeit der Grenzorbitale anorganischer und organischer Molekülteile jene Brücke bietet, die wir zwischen den Teilbereichen unserer Wissenschaft suchen.

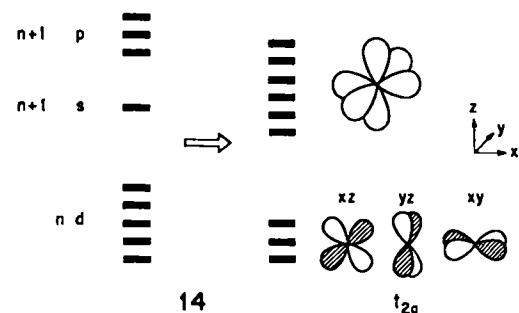
Im Verlauf der letzten acht Jahre haben meine Mitarbeiter und ich eine Bibliothek der Orbitale von Fragmenten ML_n aufgebaut^[1–3]. Wir benutzten dazu gänzlich qualitative, approximative Molekülorbital-Rechnungen vom Extended-Hückel-Typ (eine Methode ihrer Zeit, entwickelt zusammen mit einem anderen meiner Lehrer, *William N. Lipscomb*) und Symmetrieargumente (deren Wert ich zuerst von einem weiteren meiner Lehrer, *Martin P. Gouterman*, erlernte). Die Molekülorbitaltheorie, *Robert S. Mullikens* großartiger Beitrag zur Chemie, ist die Grundlage unseres Vorgehens, sei es bei der Konstruktion der Fragmentorbitale selbst, sei es bei ihrer Veränderung infolge von Moleküldeformationen, oder sei es bei der Wechselwirkung mehrerer solcher Fragmente, um zusammengesetzte Moleküle aufzubauen. Wenn ich allerdings den einfachsten aller möglichen Wege suche, um etwas über die Orbitale dieser Fragmente auszusagen, so führt dies zurück zum Valence-Bond-Bild, das von *Linus Pauling* in die Chemie eingeführt wurde^[4].

Also zurück zu den Bausteinen. Die allgemeinen Fragmente ML_n , 10–13, kann man auf viele Weisen betrachten. Von Vorteil ist es, in ihnen Teile eines Oktaeders zu sehen.



Dies entspricht der Betrachtung von CH_3 , CH_2 und CH als Teile eines Tetraeders. Wenn dies auch kein alleingültiger Blickpunkt ist, so doch ein nützlicher. Angenommen, daß ein Oktaeder oder Teile davon vorliegen, wird man als nächstes das Metallatom für oktaedrische Bindungsverhältnisse vorbereiten und sodann die passende Zahl von Liganden hinzufügen.

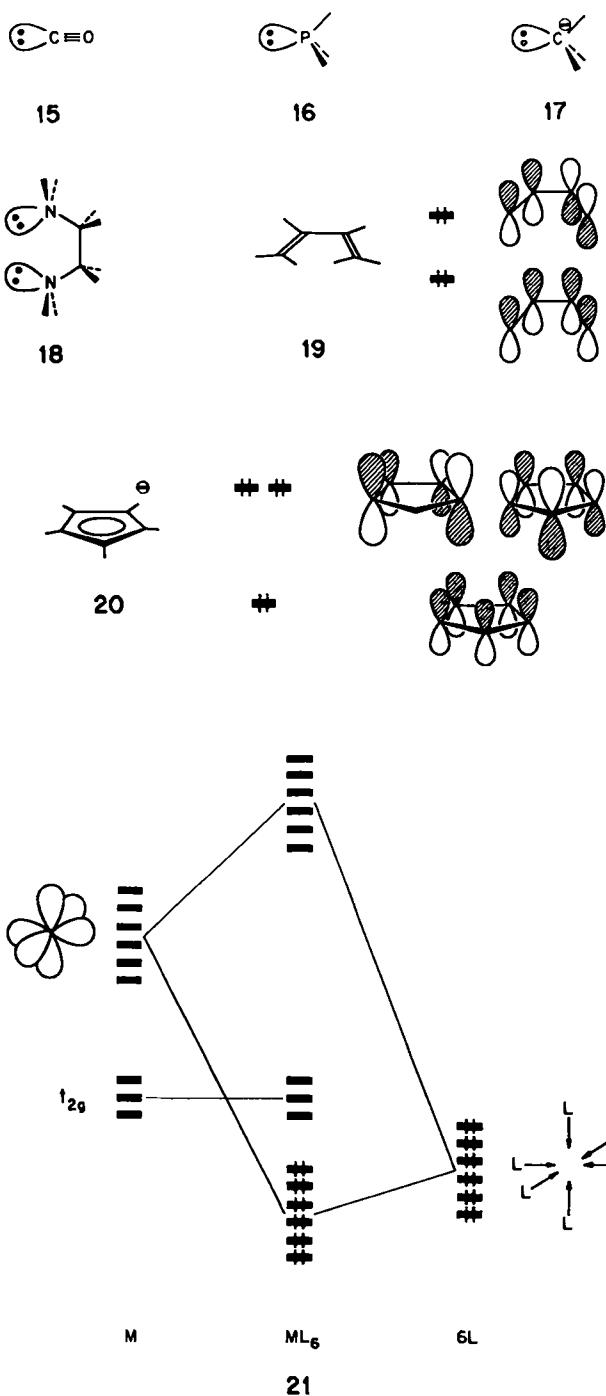
Die Valenzorbitale der Übergangsmetalle sind nd , $(n+1)s$ und $(n+1)p$, mit $n=3, 4, 5$. Um das Metallatom zur Bindung vorzubereiten, müssen sechs äquivalente, oktaedrisch gerichtete Hybridorbitale gebildet werden. Dazu (vgl. 14) werden alle s- und p-Funktionen sowie zwei der d-Funktionen verwendet. Drei d-Funktionen, d_{xz} , d_{xy} und d_{yz} , bleiben unhybridisiert übrig. Sie kann man als den t_{2g} -Orbitalsatz der Kristallfeld-, der Ligandenfeld- oder der MO-Theorie eines oktaedrischen Komplexes^[5] beschreiben.



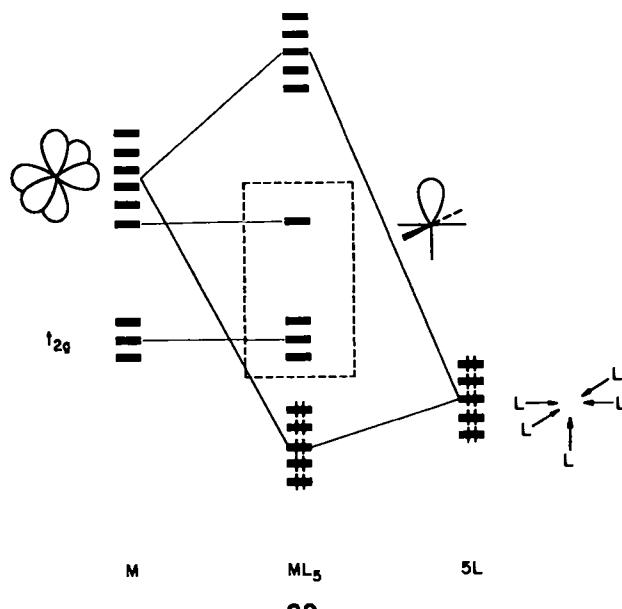
Um einen Oktaederkomplex zu bilden, würde man sechs Liganden hinzufügen und dafür alle sechs Oktaeder-Hybride verwenden. Es erscheint hier geboten, unsere Übereinkunft hinsichtlich der Liganden klar zu machen, die darin bestehen soll, diese Liganden stets als Lewis-Basen mit gerader Elektronenzahl zu betrachten. Während Acceptorcharakter oder Lewis-Acidität eine wünschenswerte Eigenschaft von Liganden ist, ist Lewis-Basizität oder Donorcharakter unabdingbar. Wir erkennen diese Basizität in Gestalt der nichtbindenden Elektronenpaare von CO , PH_3 und CH_3^- (15–17), in zweizähnigen Vierelektronen-Liganden, sei es Ethylendiamin (18) oder Butadien (19), oder im – elektronisch gesehen – dreizähnigen C_5H_5^- (Cp^- 20), dem Äquivalent dreier Zweielektronen-Basen^[6].

Lassen wir nun sechs Zweielektronen-Liganden sich dem für oktaedrische Bindungsverhältnisse vorbereiteten Metallatom nähern (vgl. 21). Beträchtliche σ -Überlappung führt zur Bildung stark σ -bindender Metall-Ligand-Orbitalkombinationen und zu ihren stark σ^* -antibindenden Pendants. Die sechs Elektronenpaare der Liganden gehen in die sechs bindenden Kombinationen ein.

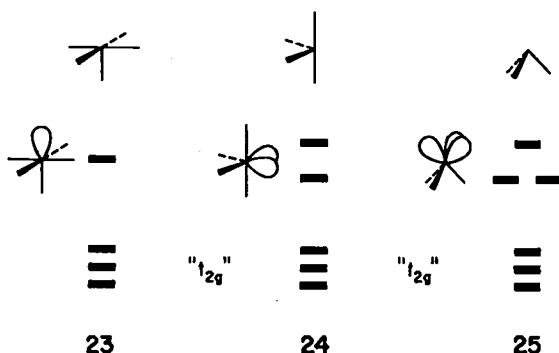
Irgendwelche Elektronen, die das Metall beisteuert, kommen in den übriggebliebenen t_{2g} -Orbitalsatz. So erhalten wir in der Tat für $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit seinen sechs Metallelektronen eine Konfiguration mit schön abgeschlossener Schale – eine Situation, die mit relativer kinetischer und thermodynamischer Stabilität zu assoziieren wir in der Organischen Chemie gelernt haben.



ML_n mit $n=5, 4$ und 3 erhalten, nämlich die in **23–25** wiedergegebenen. Die Grenzorbitale eines Fragments ML_n bestehen aus dem vom Oktaeder abstammenden t_{2g} -Satz bei relativ niedriger Energie und aus $6-n$ (eines für $n=5$,



zwei für $n=4$, drei für $n=3$) Hybridorbitalen bei höherer Energie, die zu den fehlenden Oktaederecken hin gerichtet sind.



Es bleibt zu entscheiden, wieviele Elektronen in diese Grenzorbitale einzubringen sind, und hier sagt uns die stets nützliche Mendelejew-Tabelle, die in **26** zum Zweck des Elektronenzählens modifiziert ist, daß Eisen der Oxidationsstufe Null in $Fe(CO)_4$ oder $Fe(CO)_3$ acht Elektronen haben wird, ebenso wie Co^+ und Ni^{II} .

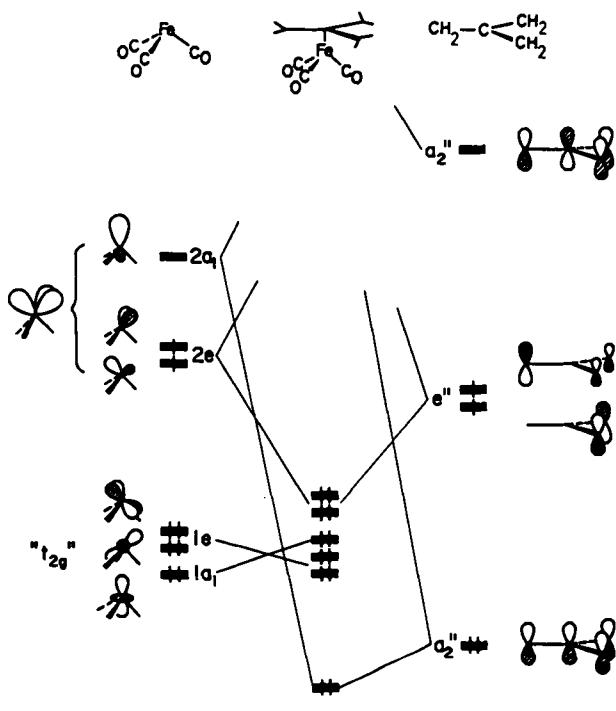
4	5	6	7	8	9	10
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

26

Der Leser sei allerdings bei all dem auch ein bißchen auf der Hut. Die Darlegungen hier sind bereits soweit vereinfacht, wie ich zu vereinfachen wage. Bei solchem Vorgehen verliert sich zwangsläufig der Reiz des Details und

der Komplexität, die etwa $\text{Fe}(\text{CO})_3$ verschieden von FeCl_3^{3-} sein läßt. Aber es gibt eine Zeit für Details, und es gibt einen Zeitpunkt für die Verallgemeinerung. Der Leser meiner Publikationen wird wissen, daß ich und meine Mitarbeiter mit Einzelheiten nicht sparen, ob es sich um Erklärungen oder um die Durchsicht der Literatur handelt. Aber jetzt und hier ist die Gelegenheit, den Rahmen für ein Konzept zu verdeutlichen, und deshalb übernehmen Ähnlichkeit und Vereinheitlichung temporär den Vorrang gegenüber Unterschied und Vielfalt.

Erinnern wir uns, daß der Grund für die Konstruktion der Grenzorbitale anorganischer Fragmente darin liegt, daß wir diese Orbitale bei der Konstruktion metallorganischer und anorganischer Komplexe benutzen wollen. Wir sind jetzt für diese Aufgabe gerüstet. Wenn wir zum Beispiel die Elektronenstruktur von Tricarbonyl(trimethylenmethan)eisen verstehen wollen, so konstruieren wir ein Molekülorbital-Wechselwirkungsdiagramm (vgl. 27).

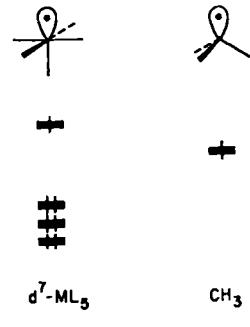


Auf der einen Seite befinden sich die soeben erörterten Orbitale von $\text{Fe}(\text{CO})_3$, auf der anderen Seite die „älteren“, besser bekannten Grenzorbitale von $\text{C}(\text{CH}_2)_3$. Wir lassen beide in Wechselwirkung treten, wobei wir unsere ganze Ausrüstung mit Gruppen- und Störungstheorie^[7] benutzen, um dem nachzugehen, was geschieht.

Ich werde diese Argumentation nicht weiter vertiefen, denn es kommt hier nicht auf die Beschreibung der elektronischen Struktur einzelner Organometallkomplexe an. Meine Mitarbeiter und ich haben dies schon umfassend besorgt^[1,8]. Beschreiben möchte ich statt dessen eine Brücke zwischen Organischer und Anorganischer Chemie, die in dem Moment zugänglich wird, sobald wir Kenntnisse über die Orbitale von Fragmenten ML_n erworben haben.

Die Isolobal-Analogie

Betrachten wir das d^7 -Fragment $\text{Mn}(\text{CO})_5$ (oder $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$). Oberhalb der drei nichtbindenden Elektronenpaare im t_{2g} -Orbitalsatz hat dieses Dublett-Molekül ein einzelnes Elektron in einem Hybridorbital, das vom ML_5 weg zeigt. Die Ähnlichkeit mit CH_3 , dem Methyl-Radikal, ist offenkundig (vgl. 28).



Die Darstellung in 28 ist natürlich schematisch. Figur 1 zeigt die a_1 -Orbitale von MnH_5^{3-} und CH_3 , um einen realistischeren Vergleich zu ermöglichen.

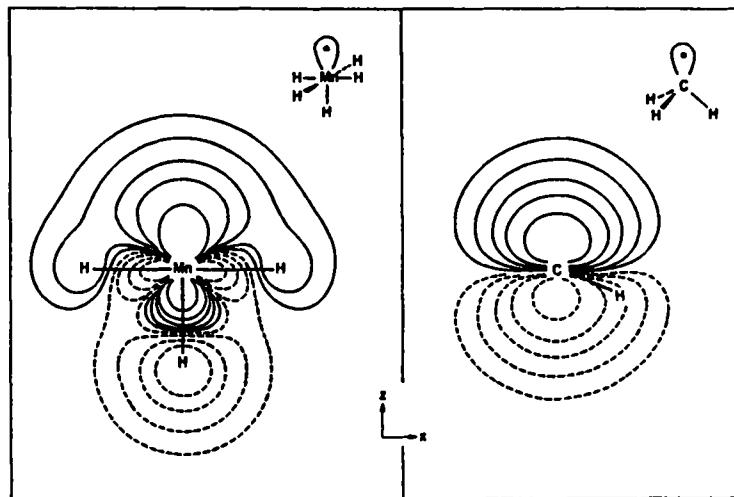
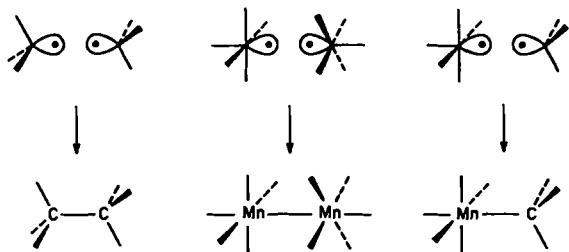


Fig. 1. Konturdiagramme der isolobalen a_1 -Orbitale von MnH_5^{3-} (links) und CH_3 (rechts), berechnet nach der Extended-Hückel-Methode. Die Konturlinien von Ψ in der Ebene durch Mn und drei H (links) bzw. durch C und ein H (rechts) entsprechen Werten von ± 0.2 , ± 0.1 , ± 0.055 , ± 0.025 , ± 0.01 .

Wenn $d^7\text{-ML}_5$ und CH_3 ähnlich sind, sollten sich beide ähnlich verhalten. Überlegen wir, was ein Methyl-Radikal tut. Es dimerisiert zu Ethan und startet Radikalketten. $\text{Mn}(\text{CO})_5$ und $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ verhalten sich entsprechend. Sie dimerisieren zu $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bzw. $\text{Co}_2(\text{CN})_{10}^{6-}$ (vgl. 29), und von beiden ist eine vielfältige Radikalchemie bekannt^[9]. Man kann sogar die organischen und anorganischen Fragmente codimerisieren, wobei z. B. $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$ entsteht.

Das mag nicht der bevorzugte Weg sein, dieses ganz normale metallorganische Molekül im Laboratorium herzustellen, aber die Konstruktion auf dem Papier ist zulässig.

CH_3 und $d^7\text{-ML}_5$ ähneln einander also. Ein anderes Verfahren zum Aufzeigen dieser Ähnlichkeit, die auf die ein-



29

fach besetzten a_1 -Orbitale zurückgeht, besteht darin, die Überlappung beider Orbitale mit einem Testliganden, etwa mit einem Wasserstoffatom, zu vergleichen. Figur 2 zeigt die bemerkenswerte Parallelität der beiden Überlappungen. Die Überlappung $H—CH_3$ ist überall kleiner als die Überlappung $H—MnL_5$, aber die Abhängigkeit beider vom Abstand ist sehr ähnlich.

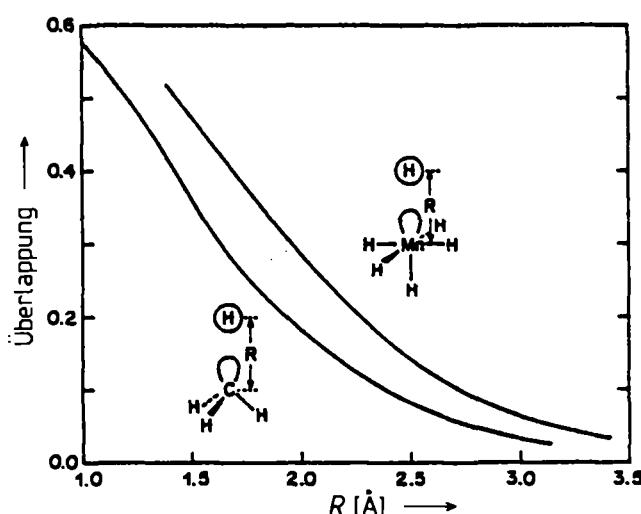


Fig. 2. Überlappungsintegral zwischen den a_1 -Orbitalen von MnH_2^- bzw. CH_3 , und einem H-1s-Orbital als Funktion des Abstandes R von Mn bzw. C.

Um die Ähnlichkeit der beiden Fragmente CH_3 und d^7ML_5 zu beschreiben, brauchen wir einen Begriff. Diese Fragmente sind sicherlich nicht isostrukturell, sie sind auch nicht isoelektronisch. Beide haben jedoch ein Grenzorbital, das für die zwei Fragmente näherungsweise gleich aussieht. Wir werden zwei Fragmente *isolobal* nennen, wenn Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie und Gestalt ihrer Grenzorbitale, sowie die Anzahl der Elektronen in diesen, ähnlich sind – nicht identisch, aber ähnlich^[10]. Demzufolge ist CH_3 isolobal mit $Mn(CO)_5$. Wir wollen ein Symbol für die isolobale Beziehung einführen: einen „zweiköpfigen“ Pfeil mit einem halben Orbital darunter. Also:



Nun wollen wir die Definition etwas erweitern:

- 1) Wenn $Mn(CO)_5$ isolobal mit CH_3 ist, dann ist es auch $Tc(CO)_5$ und $Re(CO)_5$ sowie $Fe(CO)_5^+$. Die Form des a_1 -Hybrids wird bei unterschiedlicher Hauptquantenzahl leicht variieren, aber im wesentlichen ist lediglich die Anzahl der d-Elektronen von Bedeutung.

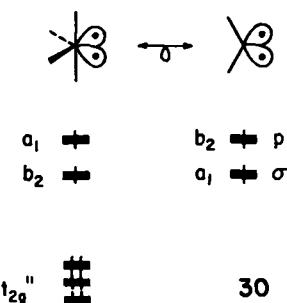
2) Wenn $Mn(CO)_5$ isolobal mit CH_3 ist, dann sind $Cr(CO)_5$, $Mo(CO)_5$ und $W(CO)_5$ isolobal mit CH_3^+ , und $Fe(CO)_5$ (quadratisch pyramidal!) ist isolobal mit CH_3^- .

3) Wenn $Mn(CO)_5$ isolobal mit CH_3 ist, dann sind es auch $Mn(PR_3)_5$ oder $MnCl_5^-$ oder irgendeine Spezies d^7-ML_5 . Gleches gilt für $CpFe(CO)_2$, ein allgegenwärtiges Fragment. Unser Vorgehen besteht hier darin, $CpFe(CO)_2$ als $Cp^-Fe^+(CO)_2$ zu schreiben und Cp^- durch sein isoelektronisches Äquivalent aus drei Carbonylgruppen zu ersetzen, was zu $Fe(CO)_5^+$, isolobal mit $Mn(CO)_5$, führt.

Wenden wir uns dem Fragment ML_4 zu. Es ist klar, daß eine Spezies d^8-ML_4 , z. B. $Fe(CO)_4$, isolobal mit Methylen (oder Carben, CH_2) ist.

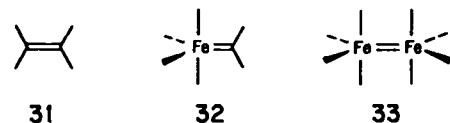


Wie 30 zeigt, haben beide Fragmente zwei Elektronen in delokalisierten a_1 - und b_2 -Orbitalen, die das Äquivalent zweier lokalizierter Hybridorbitale sind.



Es gibt erklärliche Unterschiede hinsichtlich der energetischen Reihenfolge beider Kombinationen^[11]. Diese unterschiedliche Reihenfolge hat jedoch keine gravierenden Folgen – man möge sich erinnern, daß uns nicht so sehr die Fragmente selbst interessieren, als vielmehr ihre Fähigkeit, Bindungen einzugehen. Sobald wir $Fe(CO)_4$ oder CH_2 mit einem anderen Fragment in Wechselwirkung treten lassen, wird die anfängliche Reihenfolge von a_1 und b_2 relativ unwichtig, da beide typischerweise stark in die Bindungsbildung involviert sind.

Dimerisieren wir nun in Gedanken die isolobalen Fragmente $Fe(CO)_4$ und CH_2 . Man erhält das altbekannte Ethylen 31, den Tetracarbonyleisen-Carbenkomplex 32, von dem Derivate bekannt sind^[12], und $Fe_2(CO)_8$ 33. Letzteres ist ein instabiles, bisher nur in Matrix beobachtetes Molekül^[13]. Hier ist eine warnende Anmerkung zur Isolobal-Analogie erforderlich.



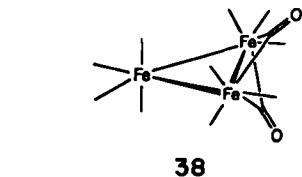
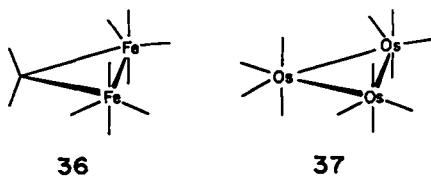
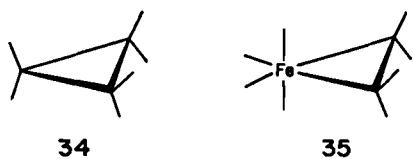
Die Isolobal-Analogie besteht zwischen organischen und anorganischen Molekülen ähnlicher Elektronenstruktur, aber es gibt keine Garantie, daß eine solche Beziehung (31 $\xrightarrow{\sigma}$ 33) zu einem Molekül großer kinetischer Stabilität führt. Dies kann oder kann auch nicht der Fall sein. Damit der Leser über diese Einschränkung der Analogie

nicht zu bekümmert ist, sei an die Elementhomologen des Ethylens aus der 4. Hauptgruppe erinnert. Der Ersatz des Kohlenstoffs in C_2H_4 durch Si, Ge, Sn, Pb ergibt tatsächlich Olefin-Analoga, aber sie sind kinetisch und thermodynamisch so instabil, daß es großer Mühe bedurfte, Beweise ihrer flüchtigen Existenz zu beschaffen.

$\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ 33 besitzt π - und π^* -Niveaus, ähnlich denjenigen des Ethylens. Die energetisch tiefe Lage der π^* -Niveaus aber macht dieses Molekül zu einem koordinativ ungesättigten System. Es ist zum Beispiel imstande, ein weiteres CO zu addieren und so die Stufe des stabilen Enneacarbonyldieisens zu erreichen.

Interessanter ist, wie noch gezeigt wird, eine Strategie, die das instabile $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ durch Komplexbildung stabilisiert – gerade so, wie man es routinemäßig mit instabilen organischen Molekülen (1-3) tut.

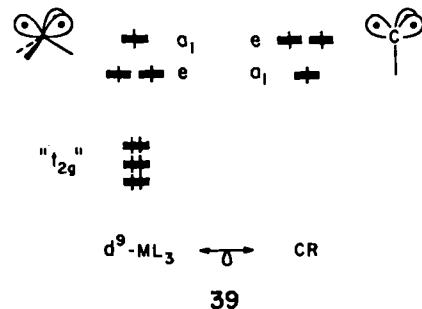
Fe(CO)₄, Ru(CO)₄ oder Os(CO)₄ können in unterschiedlicher Weise wie in 34–37 zusammen mit Methylen trimisert werden. Diese Cyclopropane, von rein organischem bis hin zu rein anorganischem Charakter, sind bekannt.



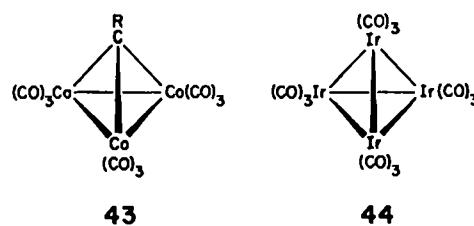
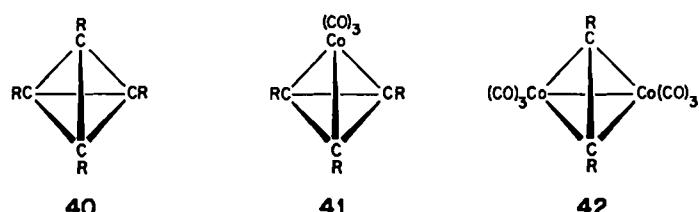
Bemerkenswert ist jedoch, daß erst für Osmium der „allmetallische“ Dreiring gesichert werden konnte. Es ist wohlbekannt, daß die Grundzustandsstruktur von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, **38** zwei Carbonyl-Brücken enthält^[14]. Eine weitere Einschränkung der Isolobal-Analogie gibt sich hier zu erkennen: Die unverbrückte, zu **37** analoge Struktur des Fe-Systems ist sicherlich nicht viel energiereicher als **38**, aber dennoch ist die Struktur geringsten Energieinhalts verbrückt. Ligandenbewegung in überbrückende Positionen hinein oder aus solchen heraus (z. B. für Carbonylgruppen, aber nicht für Phosphane) ist experimentelle Wirklichkeit und für Übergangsmetallkomplexe – insbesondere der ersten Übergangsreihe – ein mit Leichtigkeit verlaufender Prozeß. Mit Ausnahme der Carboniumionen sind solche leichten gegenseitigen Umwandlungen terminaler und brückenbildender Struktureinheiten in der Organischen Chemie selten. Wenn Brückenbildung in anorganischen Strukturen auftritt, verursacht sie jedoch keine größere Störung in der Natur der Grenzorbitale.

Betrachten wir als nächstes das Fragment $d^9\text{-ML}_3$, z. B. $\text{Co}(\text{CO})_3$. Es ist, wie in 39 gezeigt, isolobal mit Methylidin

(oder Carbin, CH). Wiederum gibt es Unterschiede, wenn auch ohne große Bedeutung, hinsichtlich der Energieabfolge der a_1 - und e -Orbitale in beiden Fragmenten.

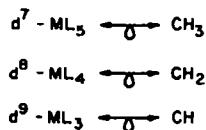


Ihre Ähnlichkeit offenbart sich höchst eindrucksvoll in der Existenz der vollständigen Reihe gemischter organischer und anorganischer Tetrahedrane 40-44.



Sicherlich kann man **41** als Cyclopropenylkomplex und **42** als zweikernigen Acetylenkomplex bezeichnen, aber ich glaube, daß wir etwas gewinnen, wenn wir die ganze Reihe als eine Auseinanderfolge isolobaler Substitutionen auffassen.

Die Grundlagen der Isolabal-Analogie sind nun dargelegt. Wie weitreichend die nachstehend hingeschriebenen Beziehungen wirklich sind, wird bald klarer werden.



Für den Augenblick ist es wichtig festzustellen, daß die Isolobal-Analogie nicht allein eine Schöpfung meiner Forschungsgruppe ist. Bei seiner fruchtbaren Untersuchung der Reaktivität d^8 -konfigurierter, quadratisch-planarer Komplexe hat Halpern oft von der Ähnlichkeit einer solchen ML_4 -Einheit mit Carben Gebrauch gemacht^[9a]. Das Gleiche tat er für d^7 - ML_5 und organische Radikale^[9a]. Dahl sah in einer beeindruckenden Serie struktureller Studien an Übergangsmetalclustern klar die Beziehung der Orbitale eines Fragments ML_3 und eines Chalcogen- oder Pnictogenatoms, die natürlich ihrerseits leicht zu CR in Beziehung zu setzen sind^[15, 16]. Und vor allem entwickelten

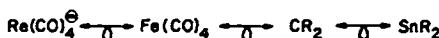
Wade^[17] und Mingos^[18] unabhängig ein umfassendes und elegantes Bild der Elektronenstruktur von Übergangsmetallclustern, indem sie diese zu den polyedrischen Borhydriden in Beziehung brachten (die Lipscomb und ich studiert haben – der Kreis schließt sich!). Der Schritt von BH zu CH^+ ist trivial. Alle diese Kollegen sahen das Wesentliche der Isolobal-Analogie.

Strukturelle Folgerungen aus der Isolobal-Analogie

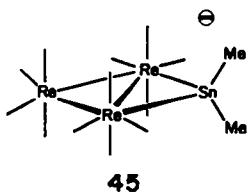
Wie rasch stellen uns doch menschliche Hände und menschlicher Geist vor das Problem der rechten Wahl! Die Moleküle, die ich bräuchte um zu illustrieren, wie die Isolobal-Analogie funktioniert, gab es vor dreißig Jahren nicht. Nun haben wir sie um uns im Überfluß. Ich habe eine Auswahl getroffen, zum Teil begründet in der Leichtigkeit, mit der diese wunderschönen Moleküle Prinzipien aufzuzeigen ermöglichen, zum Teil auf dem zweifelhaften und vergänglichen Kriterium des jüngsten Erscheinens (1981) in der Literatur.

Ein offensichtlicher Anwendungsbereich der Isolobal-Analogie liegt auf dem Gebiet der Strukturchemie. Die Analogie erlaubt uns, den einfachen Kern anscheinend komplizierter Strukturen zu sehen. Einige Beispiele mit dem Fragment ML_4 mögen dies demonstrieren.

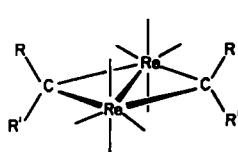
Im vergangenen Jahr wurde eine Strukturbestimmung des Clusters $\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ von Kaelz et al. veröffentlicht^[19]. Die Lage des einzelnen Wasserstoffatoms war nicht bestimmt worden; wahrscheinlich überbrückt es eine ReRe-Bindung. Wenn wir uns den Wasserstoff als Proton entfernen denken, was sich in solchen Fällen als formales Vorgehen bewährt hat^[8n], so gelangen wir zu $\text{Re}_3(\text{CO})_{12}\text{Sn}(\text{CH}_3)_2^-$ 45. Dies ist kein ganz gewöhnliches Molekül, aber die isolobale Kette



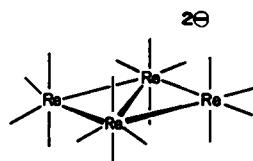
lässt uns unmittelbar die weitgehende Ähnlichkeit dieser Struktur mit den vorher bekannten Systemen 46^[20] und 47^[21] erkennen.



45



46

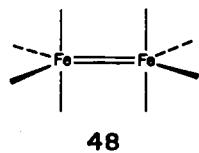


47

Man mag darüber spekulieren, wann wohl die fehlenden Glieder dieser Reihe auf der organischen Seite, also $(\text{CO})_4\text{Re}(\text{CH}_2)_3^\ddagger$ und $(\text{CH}_2)_4^{2+}$, auftauchen werden.

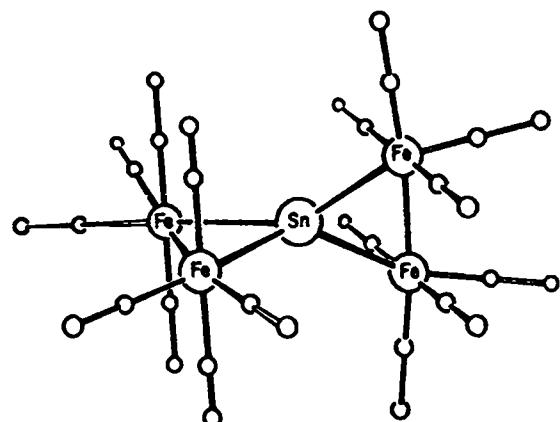
Die Vereinigung zweier Fragmente ML_4 vom d^8 - $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Typ ergibt das bereits erwähnte $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ -System

48. Wie schon angedeutet, sollte sich diese Spezies durch Komplexbildung stabilisieren lassen.



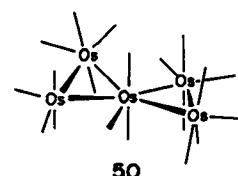
48

Es gibt ein hübsches Beispiel, 49^[22], bei dem zwei $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ -Einheiten an ein Zinnatom koordiniert sind. Beachtenswert sind die nach hinten weggebogenen äquatorialen Carbonylgruppen, die sich ganz analog zu den Wasserstoffatomen eines Übergangsmetall-komplexierten Olefins verhalten. In alternativer Betrachtung ist 49 interessanterweise als Spiropentan aufzufassen.

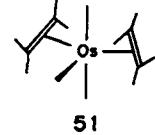


49

Etwas früher im gleichen Jahr veröffentlichten Lewis und Johnson und Mitarbeiter eine Synthese sowie die Struktur von $\text{Os}_5(\text{CO})_{19}$ ^[23]. Die Struktur 50 erscheint so lange furchtbar kompliziert, bis man erkennt, daß sie eigentlich 51 entspricht, einem typischen trigonal-bipyramidalen $\text{Os}(\text{CO})_5$ -Derivat, in dem zwei äquatoriale Carbonylgruppen durch Olefinliganden bzw. durch olefinanaloge $\text{Os}_2(\text{CO})_8$ -Gruppen ersetzt sind. Die Orientierung der „Olefine“ ist gerade so, wie sie sein sollte^[1k,o].

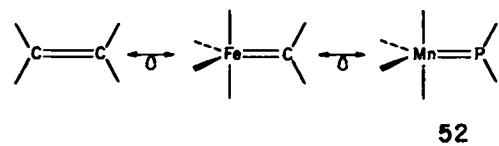


50



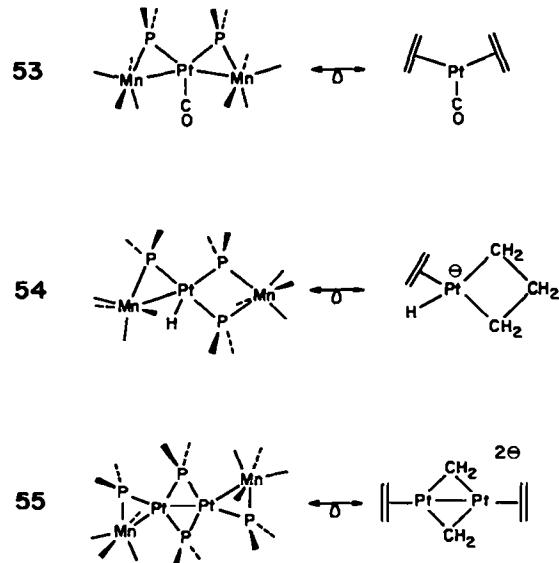
51

Ein anderes mit Ethylen und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ isolobales System ist das „gemischte Dimer“ $(\text{CO})_4\text{FeCH}_2$. Nach ein wenig Alchimie, im wesentlichen nach der formalen Verschiebung eines Elektrons vom Metall zum Kohlenstoff, erhält man den Phosphido-Komplex 52.

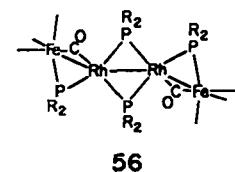


52

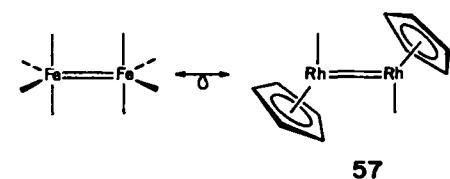
Hintergrund für diese Umwandlungssequenz ist, daß Komplexe von $Mn(CO)_4PR_2$ hergestellt worden sind. Braunstein, Grandjean et al. berichteten über einen bemerkenswerten Satz von Strukturen, unter ihnen die drei, die in 53–55 zusammen mit ihren isolobalen Analoga gezeigt sind^[24]. In jeder Struktur können wir die offensichtlich Ethylen-ähnliche Einheit $(CO)_4MnPR_2$ erkennen.



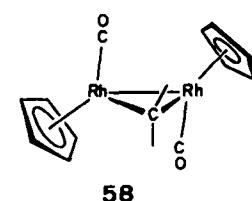
Zur gleichen Zeit, als diese Strukturen publiziert wurden, erschien eine Strukturbestimmung von 56, das auf ganz anderem Wege von Haines, Steen und English^[25] synthetisiert worden war. Bringt man die beiden semi-verbrückenden Carbonylliganden in terminale Positionen, treibt man noch etwas mehr elektronische Alchimie, die Mn—Pt zu Fe—Rh macht, so wird die Relation zu 55 kristallklar.



Aus der Erkenntnis, daß $Fe(CO)_4 \rightleftharpoons CpFe(CO)_3^- \rightleftharpoons CpRh(CO)$, geht unmittelbar hervor, daß 57 ein weiteres $Fe_2(CO)_8$ -Analogon ist.



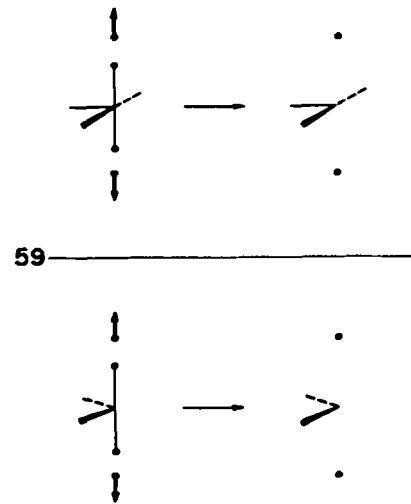
Demnach ist der Methylenkomplex 58 von Herrmann ein zu zwei Dritteln anorganisches Cyclopropan^[26].



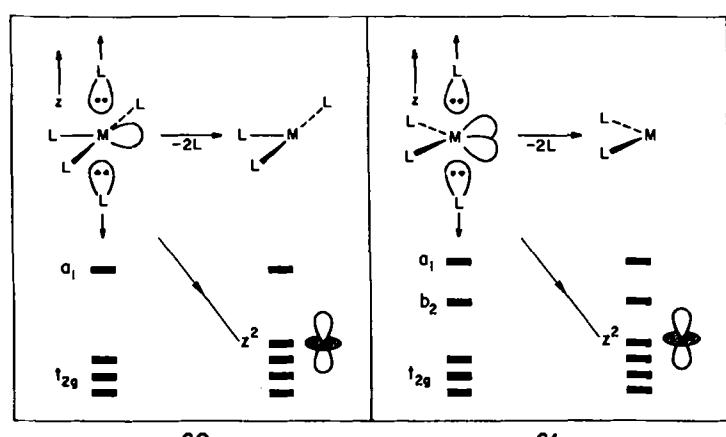
Es gibt ein paar faszinierende $Cp_2Rh_2(CO)_2$ -Strukturen mehr zu zeigen, zunächst sollten wir allerdings eine Erweiterung des Isolobal-Konzepts untersuchen.

Die Beziehung zwischen Fragmenten, ML_5 und ML_{n-2}

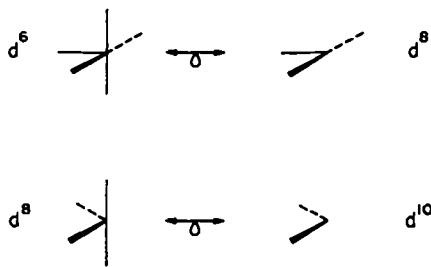
An früherer Stelle dieser Diskussion haben wir zwei Oktaederfragmente, ML_5 und ML_4 , betrachtet, in denen jeweils ein Paar axialer Liganden erhalten geblieben war. Wenn wir entsprechend 59 diese Liganden entfernen, so kommt eine interessante Erweiterung der Isolobal-Analogie zum Vorschein.



Wenn die z-Achse in Richtung der verschwindenden Liganden orientiert ist, wird als Hauptresultat einer solchen Störung das d_z^2 -Atomorbital des Metalls energetisch absinken; es kehrt aus dem Metall-Ligand- σ^* -antibindenden Orbitalbereich zurück, um zu einem nichtbindenden Orbital zu werden (vgl. 60 und 61)^[10,3c].

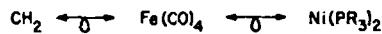
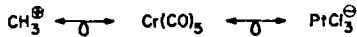


Die hochliegenden Orbitale (eines in ML_5 , zwei in ML_4) bleiben erhalten^[27]. Zum Ausdruck kommen somit die Beziehungen zwischen d^n - ML_5 und d^{n+2} - ML_3 mit C_{2v} -artiger oder T-förmiger Geometrie und die zwischen $d^n(C_2)$ - ML_4 und d^{n+2} - ML_2 . 62 zeigt dies explizit für die am häufigsten vorkommenden Fragmente.



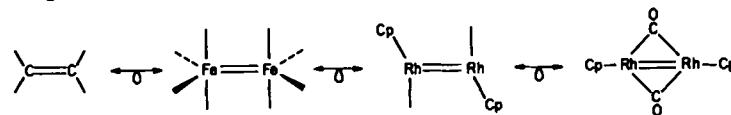
62

Damit fügen wir jetzt der nicht-isomorphen Darstellung noch etwas mehr Mannigfaltigkeit hinzu, nämlich die isolobalen Beziehungen:



Eine offensichtliche Anwendung betrifft Olefinkomplexe; die Ähnlichkeit von $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit $(\text{PR}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und die von $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit dem Zeisschen Salz wird dadurch unmittelbar kenntlich^[10, x].

Zurückkehrend zum $[\text{CpRh}(\text{CO})_2]$ -Analogon des Ethylen kannen wir nunmehr über einige andere Strukturen nachdenken. Zunächst stellt sich heraus, daß eine Verschiebung der Carbonylgruppen in verbrückende Stellung wenig an der Ethylen-artigen Natur des Dirhodium-Fragments 63 ändert^[11].



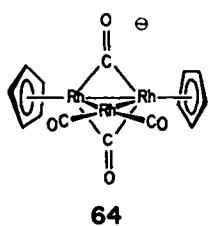
In die t_{2g} -Schale

Es stellt sich heraus, daß nicht nur $\text{d}^9\text{-Co}(\text{CO})_3$ isolobal mit CH ist, sondern auch $\text{d}^5\text{-CpW}(\text{CO})_2$. Um zu erkennen, wie dies zustande kommt, wollen wir zuerst den Cp-Komplex zu einem einfachen ML_n in Beziehung bringen.



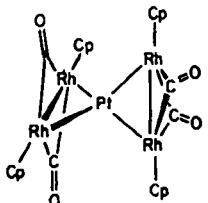
Wie schon gezeigt, ist $\text{Cr}(\text{CO})_5^\oplus$ isolobal mit CH_3^\oplus . Dies ist keine sehr ergebnisreiche Analogie. Deshalb wollen wir $\text{Cr}(\text{CO})_5^\oplus$ genauer untersuchen. Die elektronische Struktur eines Fragments ML_5 wurde in einem vorangegangenen Abschnitt angegeben. In detaillierterer Form ist sie in 67 links nochmals wiederholt. Die $\text{ML}_5\text{-CH}_3$ -Analogie ist auf das Hybrid mit $\sigma(a_1)$ -Symmetrie konzentriert. Der t_{2g} -Satz hat jedoch, auch wenn er weniger „gerichtet“ ist als die Hybridorbitale, ebenso räumliche Ausdehnung und wohldefinierte Symmetrieeigenschaften. Genauer ausgedrückt, besitzen zwei der t_{2g} -Orbitale π -Pseudosymmetrie, das dritte solche vom δ -Typ. Wenn wir, wie uns dies Elektronenmangel nahelegt, unsere Betrachtung zumindest auf die π -Komponente des t_{2g} -Satzes ausdehnen (gestrichelte Linien rechts in 67), so erkennen wir eine deutliche Relation zwischen $\text{d}^5\text{-ML}_5$ und CH_3 , genauso wie sie zwischen $\text{d}^7\text{-ML}_5$ und CH_2 vorliegt.

Es gilt $\text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4 \longleftrightarrow \text{Pt}(\text{CO})_3^- \longleftrightarrow \text{Rh}(\text{CO})_5^\ominus$, und daher ist es möglich, in der Verbindung 64, hergestellt von Bergman et al.^[28], ein Analogon zu Herrmanns Verbindung 58 zu sehen.

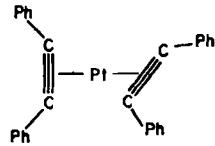


64

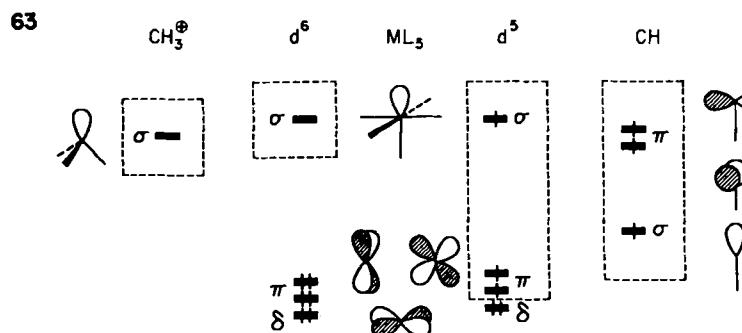
Das gleiche Fragment 63 taucht in der phantastischen Struktur $[\text{CpRh}(\text{CO})_4\text{Pt}]_4$ 65, die Stone et al. beschrieben^[29], wieder auf und kann zu der Struktur von $(\text{RC}\equiv\text{CR})_2\text{Pt}$ 66 in Beziehung gesetzt werden, das früher von der gleichen Gruppe synthetisiert wurde^[30].



65



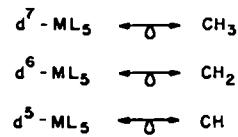
66



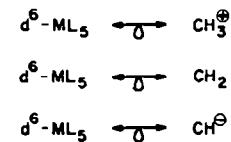
67

Weiterhin zeigt sich, daß wir eine Beziehung zwischen $\text{d}^6\text{-ML}_5$ und CH_2 erhalten, wenn wir die Hälfte des π -Orbitalsatzes aus t_{2g} verwenden.

Zusammenfassend:

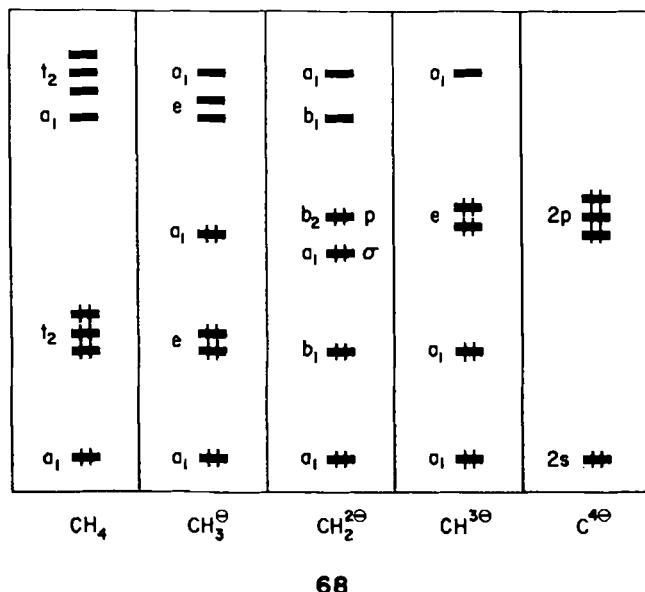


oder anders ausgedrückt:



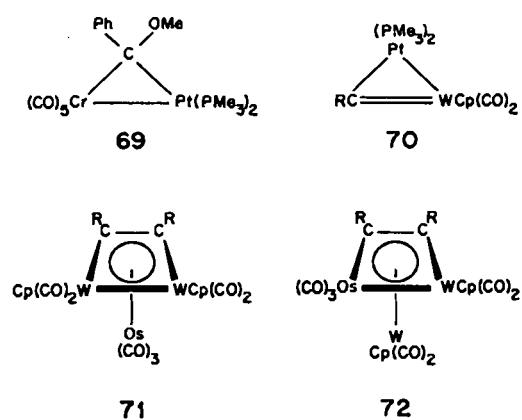
Somit finden wir einen anderen Weg. Zusammenhänge aufzuspüren, eine *Deprotonierungs-Analogie*.

Wie aber können sich CH_3^+ und CH_2 oder CH^- entsprechen? Wir wollen ihre Orbitale in 68 schematisch herauszeichnen und dabei CH_4 zum Vergleich einbeziehen.



Die Entfernung eines Protons aus jedem der Molekülfragmente verändert nicht dessen prinzipielle Funktionsfähigkeit als Elektronendonator (obwohl seine Qualität oder Stärke als solcher *sehr* unterschiedlich werden wird). Jedes Fragment, von CH_4 bis C^{4-} ist im Grunde genommen ein Achtelektronen-Donator. Es sei rekapituliert: die Isolobal-Analogie ist keine Eins-zu-Eins-Abbildung. Ein Fragment $d^6\text{-ML}_5$ ist isolobal mit CH_3^+ , CH_2 und CH^- . Deshalb ist $\text{CpW}(\text{CO})_2$ isolobal mit CH .

Die Isolobal-Analogie für Metalle mit niedrigen d^n -Elektronenzahlen wurde in höchst bemerkenswerter Weise durch Stone et al. in Bristol ausgelotet. Nur vier Verbindungen (69–72)^[31] aus einer Vielfalt schöner Beispiele seien hervorgehoben.

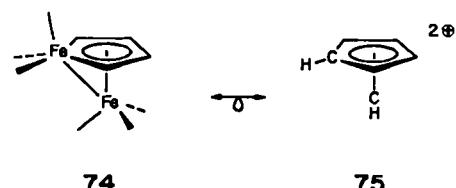


Es gilt $d^6\text{-Cr}(\text{CO})_5 \rightleftharpoons \text{CH}_2 \rightleftharpoons d^{10}\text{-Pt}(\text{PR}_3)_2$, daher entspricht 69 dem Cyclopropan. Weil $\text{CpW}(\text{CO})_2$ isolobal mit CH ist, entspricht 70 dem Cyclopropen. Beide Isomere 71 und 72 sind mit $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{cyclobutadien})$ 1 in Beziehung und daher schließlich mit dem quadratisch-pyramidalen, organischen C_5H_5^+ ^[32].

Von der Anorganischen zur Organischen Chemie

Die psychologische Ausrichtung der Isolobal-Analogie zielt ganz allgemein darauf, ein vertrautes Gefühl für die Strukturen komplexer, anorganischer Moleküle dadurch zu vermitteln, daß man sie zu bekannten, vermutlich einfacheren, organischen Molekülen in Beziehung setzt. Es ist interessant, diesen Prozeß umzukehren und über noch nicht synthetisierte organische Strukturen nachzudenken, die zu bekannten anorganischen in Beziehung gebracht werden können. Die Abbildung eines Bereichs der Chemie auf den anderen muß von der schon ausgesprochenen Warnung begleitet sein: Es gibt keine Garantie, daß das „Produkt“ einer isolobalen Transformation kinetisch oder thermodynamisch ebenso stabil ist wie der „Reaktand“^[33].

$\text{Fe}(\text{CO})_3$ ist isolobal mit CH^+ . Daher ist 1 verwandt mit C_3H_5^+ 73^[32], und die nicht selten vorkommenden Ferrole 74^[34] sind verwandt mit $\text{C}_6\text{R}_6^{2+}$ 75^[35].



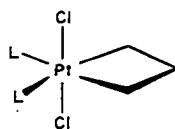
Ein anderes Produkt der Reaktion von Acetylenen mit Carbonyleisen-Spezies sind „Flyover-Bridge“-Moleküle wie 76, zweikernige, ringgeöffnete Fulvenkomplexe^[34]. Isolobaler Austausch führt zu 77.



77 ist ein ungewöhnlicher Kohlenwasserstoff $\text{C}_8\text{H}_8^{2+}$ mit C_2 -Symmetrie, ein hypothetisches, doppelt homoallylisches Dikation. Es besitzt keine Geometrie, an die man normalerweise für ein Heptafulven-Dikation gedacht hätte. Einmal durch isolobale Abbildung hervorgebracht, erscheint es geometrisch plausibel^[36]. Mehr solcher Übertragungen warten auf ihre Erforschung.

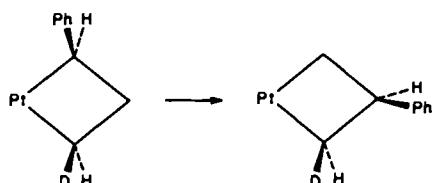
Von „organischen“ zu „anorganischen“ Reaktionsmechanismen

Puddephatt, Tipper et al.^[37] haben die bemerkenswerte Umlagerung eines Platinacyclobutans 78 entdeckt, in deren Verlauf ein dem Metallatom benachbartes Kohlen-



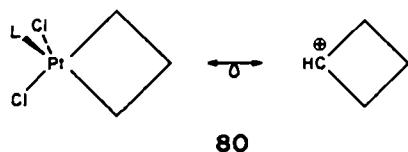
78

stoffatom zusammen mit seinen Substituenten auf sehr spezifische Weise mit dem Kohlenstoffatom ausgetauscht wird, das dem Metallatom gegenüberliegt. Das Markierungsexperiment von Casey et al.^[38], das diesen Vorgang direkt zeigt, ist in 79 skizziert. Wie läuft dieser Prozeß ab?



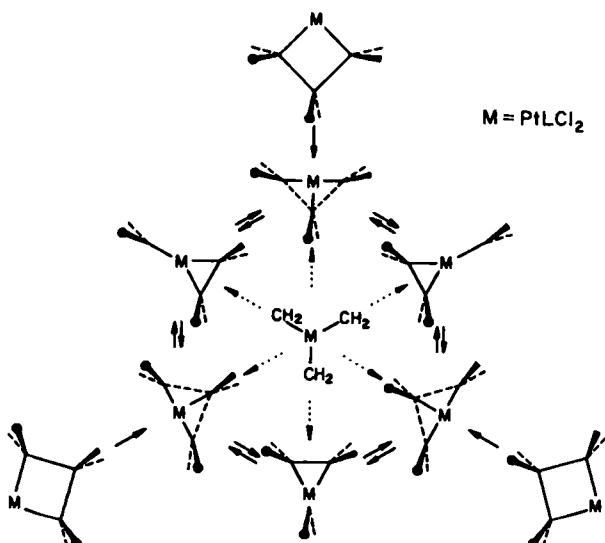
79

Es gibt kinetische Hinweise auf einen primären dissoziativen Schritt, der zu $\text{Cl}_2(\text{py})\text{Pt}(\text{CH}_2)_3$ führt^[37]. Nehmen wir an, das Fragment ML_3 kann sich aus seiner ursprünglichen T-förmigen Struktur in Richtung auf C_{3v} -Geometrie verzerrn. Da $\text{d}^8\text{-PtCl}_2(\text{py})$ isolobal mit CH^+ ist, können wir eine Beziehung zum Cyclobutyl-Kation 80 erkennen.



80

Diese weckt sofort Assoziationen zum Wust von Spekulationen und Tatsachen, der die leichte Umlagerung von Cyclobutyl-Kationen über „Bicyclobutonium“-Zwischenstufen umgibt^[39]. Die wahrscheinlich ablaufenden geometrischen Umordnungen sind in 81 zusammengefaßt: Auf



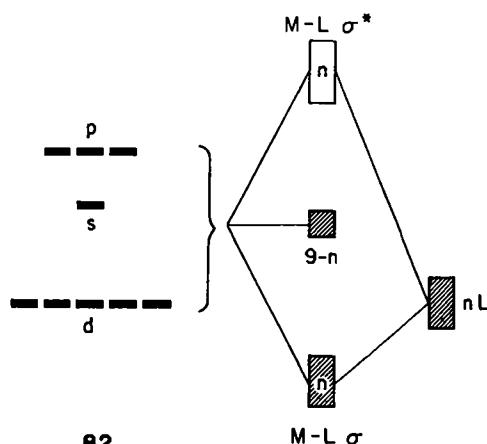
81

Ligandenverlust folgt geometrische Umordnung am Metall, Annäherung an eine „Bicyclobutonium“-Struktur, ein Umlauf rund um die Peripherie eines „Jahn-Teller-Rades“ über „Cyclopropylcarbonyl“-Zwischenstationen und schließlich Verlassen des Reaktionsweges über eine isomere „Bicyclobutonium“-Struktur. Dies ist nur ein Beispiel von vielen, wo die Isolobal-Analogie nützlich ist, um sich zwischen Reaktionsmechanismen der Organischen und Anorganischen Chemie hin und her zu bewegen.

Über das Oktaeder hinaus

Das Oktaeder war ein ungemein brauchbarer Ausgangspunkt, um Fragment-Grenzorbitale zu entwickeln und dabei die Isolobal-Analogie herauszuarbeiten. Aber das Oktaeder ist bei sechsfach koordinierten Komplexen nicht ohne Alternative, und auch höhere Koordinationszahlen sind nicht außer acht zu lassen. Wir suchen also eine andere, weiterreichende Ableitung und finden sie anhand der 18-Elektronenregel.

Eine (unoriginelle) Rechtfertigung dieser Regel geht so vor: Nehmen wir an, n Liganden, $n \leq 9$, koordinieren sich an ein Metallatom mit seinen 9 Valenzorbitalen (vgl. 82). Ein wenig Gruppentheorie erweist, daß für das Oktaeder und für die meisten (aber nicht alle) Koordinationsgeometrien die n Liganden einen in Anzahl, Symmetrieeigenschaften und räumlicher Ausdehnung passenden Hybridorbital-Satz finden werden, der sich aus den neun Metallorbitalen bilden läßt. Die Ausnahmen versteht man sehr gut^[40].



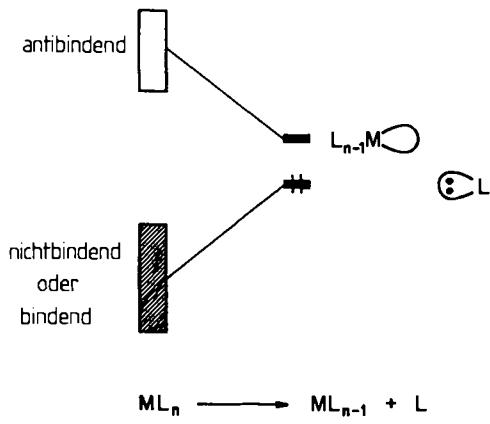
82

Wenn diese Übereinstimmung gegeben ist, dann werden $\text{M-L-}\sigma$ -bindende Kombinationen energetisch abgesenkt, $\text{M-L-}\sigma^*$ -antibindende Kombinationen werden angehoben, und $9-n$ Metallorbitale bleiben relativ unbeeinflußt, näherungsweise nichtbindend. Die 18-Elektronenregel besteht dann in der Aussage: „Du sollst keine antibindenden Orbitale füllen“. Die Besetzung von bindenden (n) und nichtbindenden ($9-n$) Orbitalen führt zu 9 Elektronenpaaren oder 18 Elektronen.

Dieser „Beweis“ ist trivial, aber nicht töricht. Denn mit etwas Überlegung werden aus ihm die Grenzen der 18-Elektronenregel auf der rechten und linken Seite der Übergangsreihen, für spezielle Symmetriefälle und für Liganden mit schwachem Ligandenfeld offenbar!

Entfernen wir im nächsten Schritt einen Liganden, eine Base, aus dem 18-Elektronen-Komplex. Eine lokalisierte

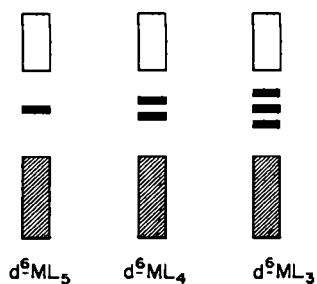
Lücke am Metallatom, ein gerichtetes Hybrid, wird erzeugt. Das Elektronenpaar entfernt sich mit dem Liganden (vgl. 83). Anders ausgedrückt, nämlich mit gewissermaßen lokalisierter Bindungsbeschreibung, wurde eine M-L- σ -Bindung durch die Wechselwirkung eines Elektronenpaares des Liganden mit einem metallzentrierten Hybridorbital gebildet. Die Umkehrung dieses Vorganges, der Bindungsbruch, macht dieses Hybrid frei.



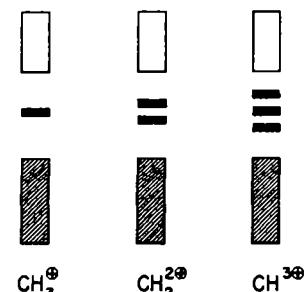
83

Eine parallele Analyse für Hauptgruppenelemente führt zur Oktettregel, da nur s- und p-Orbitale als Valenzorbitale in Betracht kommen. Hybridorbitale werden durch Entfernen von Liganden frei, so daß CH_3^+ ein leeres, gerichtetes Orbital aufweist, CH_2^{2+} hat deren zwei.

Die Parallele zwischen ML_n und EL_n (M = Übergangsmetall, E = Hauptgruppenelement) leitet sich aus der Erzeugung ähnlicher Hybridorbital-Muster durch Entfernen von Liganden aus den Konfigurationen mit 18 oder 8 Elektronen ab. So ist zum Beispiel der 18-Elektronenregel für $\text{d}^6\text{-ML}_6$ Genüge getan, wenn das Oktaeder als Ausgangspunkt verwendet wird. $\text{d}^6\text{-ML}_5$ wird dann ein leeres Hybridorbital und keine weiteren Elektronen innerhalb des Energiebereichs zwischen antibindenden und bindenden oder nichtbindenden Niveaus aufweisen, gerade so wie CH_3^+ in 84. Ein Fragment $\text{d}^6\text{-ML}_4$ wird zwei unbesetzte

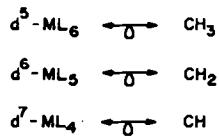


84

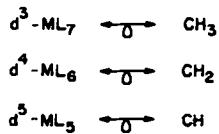


Hybridorbitale haben, ebenso wie CH_2^{2+} . Hieraus folgt die allgemeine Form der Isolobal-Analogie.

Der Vorteil dieser alternativen Ableitung ist, daß sie leicht für höhere Koordinationszahlen erweitert werden kann. So liegt zum Beispiel die 18-Elektronenkonfiguration für jeden Typ der Vielzahl von Geometrien für siebenfache Koordination^[8g] bei d^4 vor. Es folgt unmittelbar, daß für Fragmente, die sich aus diesen siebenfach koordinierten Strukturen ableiten, gilt:



Für achtfache Koordination als Ausgangspunkt^[8p], wo die 18-Elektronenkonfiguration d^2 entspricht, gilt:



Die Schlußfolgerungen lassen sich in Tabelle 1 zusammenfassen. Nochmals sei auf die nicht-isomorphe „Vielzu-Eins“-Natur der Isolobal-Analogie aufmerksam gemacht. Auch die Resultate des vorangegangenen Abschnitts „In die t_{2g} -Schale“ sind in der Diskussion dieses Abschnitts enthalten.

Tabelle 1. Isolobale Analogien.

Organisches Fragment	Koordinationszahl des Übergangsmetalls, auf die sich die Analogie aufbaut				
	9	8	7	6	5
CH_3	$\text{d}^1\text{-ML}_8$	$\text{d}^3\text{-ML}_7$	$\text{d}^5\text{-ML}_6$	$\text{d}^7\text{-ML}_5$	$\text{d}^9\text{-ML}_4$
CH_2	$\text{d}^2\text{-ML}_7$	$\text{d}^4\text{-ML}_6$	$\text{d}^6\text{-ML}_5$	$\text{d}^8\text{-ML}_4$	$\text{d}^{10}\text{-ML}_3$
CH	$\text{d}^3\text{-ML}_6$	$\text{d}^5\text{-ML}_5$	$\text{d}^7\text{-ML}_4$	$\text{d}^9\text{-ML}_3$	

L = neutraler Zweielektronenligand.

Vermischtes

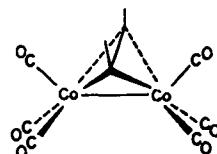
Hat man die allgemeinen Regeln zur Verfügung und die Warnungen verstanden, so kann man dazu übergehen, die Isolobal-Analogie anzuwenden. Tatsächlich war es bisher meine Strategie, Anwendungen in dem Maße aufzuzeigen, in dem ich zugleich Erweiterungen des Modells einführe.

Hier einige zusätzliche Beispiele:

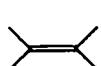
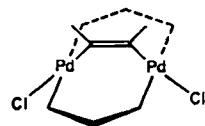
Bei einer neuen Untersuchung zweikerniger Acetylenkomplexe konzentrierte sich die Diskussion auf die vier Strukturtypen 85-88^[41].

Daß diese Systeme mit Tetrahedran, einem Olefin, Bicyclobutan und Cyclobuten isolobal sind, war nicht nur eine Kuriosität, sondern hat uns in der Tat die komplizierte Analyse der gegenseitigen Umwandlung dieser Moleküle erleichtert. Zudem richtet die Isolobal-Analogie das Augenmerk auf bisher unbekannte „Isomere“ in dieser Reihe, etwa auf Dimetallacyclobutadiene, die in komplexgebundener Form bereits bekannt sind.

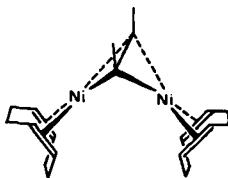
Schauen wir uns schließlich noch zum Vergnügen die Kette 89 an, die von Vahrenkamp et al. zusammengebaut



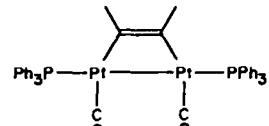
85



86



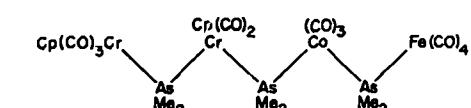
87



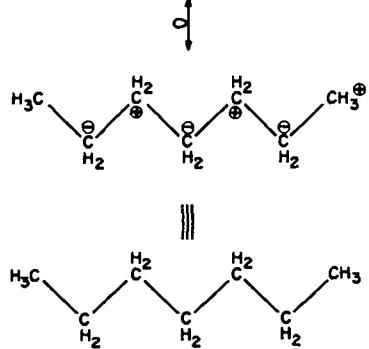
88

wurde^[42] (die vereinfachte Darstellung impliziert nicht die Stereochemie der Kette). Eine Beziehung zu *n*-Heptan wäre hier gerade recht, und genau die gibt es. Wir gehen so vor, daß wir je nach Bedarf aus Tabelle 1 entnehmen, was wir benötigen. $\text{CpCr}(\text{CO})_3$ taucht hier in der Verkleidung siebenfacher Koordination auf, ebenso $\text{CpCr}(\text{CO})_2$; $\text{Co}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3$ befinden sich in fünffach koordinierender Umgebung. Daraus ergibt sich:

$\text{CpCr}(\text{CO})_3$	$\text{d}^5\text{-ML}_6$	CH_3
As Me_2	CH_2^\ominus	
$\text{CpCr}(\text{CO})_2$	$\text{d}^5\text{-ML}_5$	CH_2^\oplus
$\text{Co}(\text{CO})_3$	$\text{d}^5\text{-ML}_3$	CH_2^\oplus
$\text{Fe}(\text{CO})_4$	$\text{d}^8\text{-ML}_4$	CH_3^\oplus



89



Nun erscheint die Sache einfach – die anorganische Kette *ist* wirklich wie *n*-Heptan.

Eine von vielen Brücken

Die Isolobal-Analogie ist ein Modell. Unser naturwissenschaftliches Gewerbe verpflichtet uns, es bis ins Extrem auszuloten, und es wird, da es eben nur ein Modell ist, sicherlich irgendwo versagen. Denn jedes Modell, so genial seine Konstruktion auch sein mag, faßt nur einen Bruchteil der Wirklichkeit zusammen. Ich habe in diesem Fort-

schrittsbericht versucht zu zeigen, wie weit man die entwickelten Modellvorstellungen gerade noch treiben kann, und auch, wo sie zusammenbrechen.

Der wohlzuende Aspekt dieses speziellen Modells liegt darin, daß es verschiedene Teilgebiete unserer Wissenschaft zueinanderbringt. Wir sind getrennt, untereinander gespalten – Organische, Anorganische, Physikalische, Biologische und Analytische Chemiker – bedingt durch die Großzügigkeit unserer Schöpfung. Die Vielfalt der Moleküle, die wir schaffen, und die Methoden, die wir benutzen, um sie zu studieren, erzeugen Fachsprachen und Spezialistentum. Und doch muß hinter dieser scheinbaren Vielfalt eine tiefe Einheitlichkeit stehen. Ich glaube, R. B. W. hätte am hier beschriebenen Vorgehen Gefallen gefunden.

Es dürfte dem Leser klar sein, daß der Geist dieser neuen Arbeitsrichtung meiner Gruppe viel dem verdankt, was vorangegangen. Besonderen Dank schulde ich meinen Lehrern M. P. Gouterman, W. N. Lipscomb Jr., E. J. Corey, R. B. Woodward und meinen jüngeren Mitarbeitern in den „organischen Tagen“. E. L. Muettterties half mir beim Kennenlernen der Anorganischen Chemie. Aber es waren meine Mitarbeiter – Doktoranden, Postdoctoral Fellows und Gastwissenschaftler – die mir in langdauernden Gruppenseminaren geduldig, aber mit Einfallsreichtum dabei halfen, der vorgestellten Betrachtungsweise eines Stücks chemischer Erfahrung Gestalt zu geben. In grober zeitlicher Reihenfolge, so wie sie Baker Lab in den „anorganischen Tagen“ durchliefen, sind dies: M. Elian, N. Rösch, A. R. Rossi, J. M. Howell, K. Haraki, M. M.-L. Chen, D. M. P. Mingos, A. B. Anderson, P. D. Mollère, P. J. Hay, J. C. Thibeault, P. Hofmann, J. W. Lauher, R. H. Summerville, T. A. Albright, D. L. Thorn, D. L. DuBois, Nguyen Trong Anh, A. Dedieu, E. M. Shustorovich, P. K. Mehrotra, M.-H. Whangbo, B. E. R. Schilling, K. Tatsumi, J. K. Burdett, H. Berke, A. R. Pinhas, S. Shaik, E. D. Jemmis, D. Cox, A. Stockis, R. D. Harcourt, R. D. Bach, O. Eisenstein, R. J. Goddard, H. H. Dunken, P. Kubáček, D. M. Hoffman, C. Mealli, Z. Havlas, C. N. Wilker, T. Hughbanks, S.-Y. Chu, S. Wijeyesekera, C. Minot, S. Cain, S. Sung, M. Kertész, C. Zheng. Bei der Vorbereitung dieses Manuskripts war K. Tatsumi eine besondere Hilfe.

Ich befasse mich damit, anderen Leuten Ideen mitzuteilen. Die graphischen Aspekte solchen Unternehmens, seien es Vortrags-Dias oder veröffentlichte Artikel, sind von kriti-

scher Bedeutung. Während all dieser Jahre wurden nahezu meine sämtlichen Zeichnungen, die zahllose „lined orbitals“ enthielten, fachmännisch und wunderschön von Jane S. Jorgensen und Elisabeth Fields ausgeführt, denen ich überaus dankbar bin. Die geschriebenen Manuskripte und alle damit verknüpften Details sind das Ergebnis der intensiven Arbeit von Eleanor R. Stoltz und Eda J. Kronman, und auch ihnen sei für ihre Hilfe gedankt. Während der ganzen Zeitspanne wurde meine Forschungsgruppe großzügig und fast ausschließlich durch Mittel aus dem Quantenchemie-Programm der National Science Foundation unterstützt. Andere Mittel kamen vom Materials Science Center in Cornell, und kleinere, nicht zweckgebundene Forschungsbeihilfen von Eli Lilly, Allied und Exxon Foundation.

Eingegangen am 2. Juli 1982 [A 429]
Übersetzt von Prof. Dr. Peter Hoffmann, Erlangen

- [1] Ausgewählte Beiträge meiner Forschungsgruppe zu diesem Themenkreis: a) M. Elian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1058; b) R. Hoffmann, P. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 598; c) J. W. Lauher, R. Hoffmann, *ibid.* 98 (1976) 1729; d) J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *ibid.* 98 (1976) 3219; e) M. Elian, M. M.-L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1148; f) R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7240; 101 (1979) 3821; g) R. Hoffmann, M. M.-L. Chen, D. L. Thorn, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 503; h) T. A. Albright, P. Hoffmann, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7546; i) D. L. Thorn, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 126; j) Nguyen Trong Anh, M. Elian, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 110; k) R. Hoffmann, T. A. Albright, D. L. Thorn, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 1; l) A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2074; m) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *ibid.* 101 (1979) 585; n) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, *ibid.* 101 (1979) 3456; o) T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, *ibid.* 101 (1979) 3801; p) T. A. Albright, R. Hoffmann, Y.-C. Tse, T. D'Otavio, *ibid.* 101 (1979) 3812; q) A. Dedieu, T. A. Albright, R. Hoffmann, *ibid.* 101 (1979) 3141; r) S. Shaik, R. Hoffmann, C. R. Fisel, R. H. Summerville, *ibid.* 102 (1980) 4555; s) R. J. Goddard, R. Hoffmann, E. D. Jemmis, *ibid.* 102 (1980) 7667; t) E. D. Jemmis, A. R. Pinhas, R. Hoffmann, *ibid.* 102 (1980) 2576; u) A. R. Pinhas, T. A. Albright, P. Hoffmann, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 29; v) R. Hoffmann, *Science* 211 (1981) 995; w) K. Tatsumi, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3328; x) O. Eisenstein, R. Hoffmann, *ibid.* 103 (1981) 4308; 102 (1980) 6148; y) Hübsche Konturdiagramme der Grenzorbitale der wichtigsten Fragmente enthält eine nicht publizierte Broschüre mit Seltenheitswert: T. A. Albright "A Holiday Coloring Book of Fragment Molecular Orbitals", Cornell University 1977. Einige Orbitale sind in [3a] wiedergegeben.
- [2] Andere haben viel zur Entwicklung des Fragment-Formalismus in der Anorganischen Chemie beigetragen. Hingewiesen sei auf einige frühe Beiträge: a) J. K. Burdett, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 70 (1974) 1599; b) T. H. Whitesides, D. L. Lichtenberger, R. A. Budnik, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 68; c) S. F. A. Kettle, *J. Chem. Soc. A* 1966, 420; *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1661; d) M. L. H. Green: *Organometallic Compounds*. Vol. 2, Methuen, London 1968, S. 115; e) K. Wade, *Chem. Commun.* 1971, 792; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8 (1972) 559, 563; *Electron Deficient Compounds*, Nelson, London 1971; f) D. M. P. Mingos, *Nature (London)* *Phys. Sci.* 236 (1972) 99; g) P. S. Braterman, *Struct. Bonding (Berlin)* 10 (1972) 57; h) F. A. Cotton, W. T. Edwards, F. C. Rauch, M. A. Graham, R. N. Perutz, J. J. Turner, *J. Coord. Chem.* 2 (1973) 247; i) D. V. Korolkov, H. Miessner, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 253 (1973) 25.
- [3] Neuere Übersichten zum Fragment-Formalismus von einigen der aktivsten Bearbeiter dieses Gebiets: a) J. K. Burdett: *Molecular Shapes*, Wiley-Interscience, New York 1980; b) D. M. P. Mingos in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1982; c) T. A. Albright, *Tetrahedron* 38 (1981) 1339.
- [4] a) L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, NY 1960; *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976; b) in jüngerer Zeit hat sich Pauling wieder mit den Problemen der Elektronenstruktur von Übergangsmetallkomplexen befaßt, siehe z. B.: L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 72 (1975) 3799, 4200; 73 (1976) 274, 1403, 4290; 74 (1977) 2614, 5235; 75 (1978) 12, 569; *Acta Crystallogr. Sect. B* 34 (1978) 746.
- [5] Einführung: O. J. Ballhausen: *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York 1962.
- [6] Eine ausgezeichnete Einführung in die Konventionen und Fortschritte der Organometallchemie geben J. P. Collman, L. S. Hegedus: *Principles*

and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley 1980.

- [7] Zur Einführung in die Methodik siehe E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978; W. L. Jorgenson, L. Salem: *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, New York 1973; R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 1.
- [8] a) N. Rösch, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2656; b) R. Hoffmann, M. M. L. Chen, M. Elian, A. R. Rossi, D. M. P. Mingos, *ibid.* 13 (1974) 2666; c) A. R. Rossi, R. Hoffmann, *ibid.* 14 (1975) 365; d) P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4884; e) R. Hoffmann, J. M. Howell, A. R. Rossi, *ibid.* 98 (1976) 2484; f) S. Komiyama, T. A. Albright, R. Hoffmann, J. Kochi, *ibid.* 98 (1976) 7255; 99 (1977) 8440; g) R. Hoffmann, B. F. Beier, E. L. Muetterties, A. R. Rossi, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 511; h) B. L. Barnett, C. Krüger, Y.-H. Tsay, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3900; i) R. Hoffmann, D. L. Thorn, A. E. Shilov, *Koord. Khim.* 3 (1977) 1260; j) D. L. DuBois, R. Hoffmann, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 479; k) D. L. Thorn, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2079; *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 39; l) T. A. Albright, R. Hoffmann, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1578; j) *Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7736; m) T. A. Albright, R. Hoffmann, P. Hoffmann, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1591; n) R. Hoffmann, B. E. R. Schilling, R. Bau, H. D. Kaesz, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6088; o) P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187; p) J. K. Burdett, R. Hoffmann, R. C. Fay, *ibid.* 17 (1978) 2553; q) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7224; *Acta Chem. Scand.* B 33 (1979) 231; r) H. Berke, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7224; s) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *ibid.* 101 (1979) 592; t) A. R. Pinhas, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 654; u) C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Berke, R. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1110; v) E. D. Jemmis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2570; w) A. Stockis, R. Hoffmann, *ibid.* 102 (1980) 2952; x) K. Tatsumi, R. Hoffmann, M.-H. Whangbok, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 509; y) K. Tatsumi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2656; j) *Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3328; *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3781; z) R. J. McKinney, D. L. Thorn, R. Hoffmann, A. Stockis, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2595; aa) K. Tatsumi, R. Hoffmann, A. Yamamoto, J. K. Stille, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 1857; ab) P. Kubáček, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4320; ac) O. Eisenstein, R. Hoffmann, A. R. Rossi, *ibid.* 103 (1981) 5582; ad) M. Kamata, K. Hirotsu, T. Higuchi, K. Tatsumi, R. Hoffmann, S. Otsuka, *ibid.* 103 (1981) 5772; ae) D. N. Cox, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 1788; af) D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3543.
- [9] a) J. Halpern, *Discuss. Faraday Soc.* 1968, 467; *Adv. Chem. Ser.* 70 (1968) 1; b) J. Kwiatek, J. K. Seyler, *ibid.* 70 (1968) 207.
- [10] Der Ausdruck „isolobal“ wurde im Jahre 1976 eingeführt [1e], das Konzept ist aber – wie im folgenden dargelegt – älter.
- [11] In Methylen liegt a_1 unterhalb b_2 , weil letzteres ein reines p-Orbital ist, ersteres jedoch etwas s-Charakter hat. In $\text{Fe}(\text{CO})_5$ kann man sich a_1 und b_2 als vom e_g -Orbital des Oktaeders ($z^2, x^2 - y^2$) abgeleitet denken. Entfernen zweier *cis*-Liganden stabilisiert $x^2 - y^2$ (b_2) mehr als z^2 (a_1). Würden die *trans*-Liganden entfernt, um das quadratisch-planare Fragment ML_4 zu erhalten, so ergäbe sich die umgekehrte Situation. Vgl. auch [3].
- [12] E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller, E. Winkler, *Chem. Ber.* 105 (1972) 162; R. Pfiz, J. Daub, *J. Organomet. Chem.* 152 (1978) C32–C34; H. LeBozec, A. Gorgues, P. H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3946; M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 2172.
- [13] M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2403.
- [14] C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1351.
- [15] A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5631 und zit. Lit.
- [16] Eine ausführliche Darlegung dieser Analogie findet man auch bei J. E. Ellis, *J. Chem. Educ.* 53 (1966) 2.
- [17] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1; *Chem. Br.* 11 (1975) 177; vgl. auch [2e].
- [18] D. M. P. Mingos, *Adv. Organomet. Chem.* 15 (1977) 1; R. Mason, D. M. P. Mingos, *MTP Int. Rev. Sci. Phys. Sci. Ser. II* 11 (1975) 121; D. M. P. Mingos, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* 16 (1980) 17; vgl. auch [2f] und [3b].
- [19] B. T. Huie, S. W. Kirtley, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 45.
- [20] E. O. Fischer, T. L. Lindner, H. Fischer, G. Huttner, P. Friedrich, F. R. Kreissl, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 648.
- [21] R. Bau, B. Fontal, H. D. Kaesz, M. R. Churchill, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 6374.
- [22] J. D. Cotton, J. Duckworth, S. A. R. Knox, P. F. Lindley, I. Paul, F. G. A. Stone, P. Woodward, *Chem. Commun.* 1966, 253; J. D. Cotton, S. A. R. Knox, I. Paul, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* 1967, 264; P. F. Lindley, P. Woodward, *ibid. A* 1967, 382.
- [23] D. H. Farrar, B. F. G. Johnson, J. N. Nicholls, P. R. Raithby, M. J. Rosales, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 273.

- [24] P. Braunstein, D. Matt, O. Bars, M. Louér, D. Grandjean, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 79.
- [25] R. J. Haines, N. D. C. T. Steen, R. B. English, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 587.
- [26] W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard, I. Bernal, *Angew. Chem.* 89 (1977) 342; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 334; P. Hofmann, *ibid.* 91 (1979) 591 bzw. 18 (1979) 554.
- [27] Weitere Einzelheiten werden in [10, 1x, 3e] diskutiert. Insbesondere wird ML_2 ein weiteres tiefliegendes Orbital aufweisen, wenn L ein π -Acceptor ist.
- [28] W. D. Jones, M. A. White, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6770.
- [29] M. Green, J. A. K. Howard, R. N. Mills, G. N. Pain, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 869.
- [30] N. M. Boag, M. Green, D. M. Grove, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 2170.
- [31] a) F. G. A. Stone, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 318 und zit. Lit.; L. Busetto, M. Green, J. A. K. Howard, B. Hessner, J. C. Jeffery, R. M. Mills, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1101; T. V. Ashworth, M. J. Chetcuti, L. S. Farrugia, J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, R. Mills, G. N. Pain, F. G. A. Stone, P. Woodward, *ACS Symp. Ser.* 155 (1981) 299; b) bezüglich weiterer Moleküle des Typs 71 und 72 siehe: E. Sappa, A. M. Manetti Lanfredi, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.* 221 (1981) 93; J. R. Shapley, J. T. Park, M. R. Churchill, C. Bueno, M. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7385; J.-Y. Saillard, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, unveröffentlicht.
- [32] a) W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1972) 1661; b) R. E. Williams, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 210; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 67; c) S. Masamune, M. Sakai, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8955; S. Masamune, M. Sakai, H. Ona, A. L. Jones, *ibid.* 94 (1972) 8956; d) H. Hart, M. Kuzuya, *ibid.* 94 (1972) 8958.
- [33] Siehe in diesem Zusammenhang: J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, H. B. Schlegel, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3393.
- [34] Vgl. die Literaturhinweise in [1i].
- [35] H. Hogeveen, P. W. Kwant, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 413. Verwandte Strukturen mit Hauptgruppenelementen beschreiben P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 113 (1980) 757.
- [36] Aber letztlich anscheinend doch keine stabile Struktur: A. Sevin, A. Devaquet, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 357; T. Clark, P. v. R. Schleyer, *ibid.* 2 (1978) 665.
- [37] R. J. Al-Essa, R. J. Puddephatt, P. J. Thompson, C. F. H. Tipper, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7546 und zit. Lit.
- [38] C. P. Casey, D. M. Scheck, A. J. Shusterman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4233.
- [39] Vgl. M. Saunders, H.-U. Siehl, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6868 und zit. Lit.
- [40] Zu den Ausnahmen gehören unter anderen $Zr(BH_4)_4$, $W(RCCR)_2CO$, Cp_3M und Cp_3MR , Cp_4U , UO_2L_6 ; Literaturhinweise bei S.-Y. Chu, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 1289 und in [3a].
- [41] D. M. Hoffman, R. Hoffmann, C. R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3858; D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [42] H. J. Langenbach, E. Keller, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 95.

Polarität binärer Flüssigkeitsgemische

Von Heinz Langhals*

Im Gegensatz zu den schon gut untersuchten Polaritätseigenschaften von reinen Flüssigkeiten ist über die Polarität von Flüssigkeitsgemischen nur wenig bekannt, obwohl die Mehrzahl der mechanistischen sowie präparativen Studien chemischer Reaktionen nicht in reinen Phasen ausgeführt wird. Mit einer breit anwendbaren Zwei-Parameter-Gleichung lässt sich das polare Verhalten binärer Flüssigkeitsgemische als Funktion ihrer Zusammensetzung quantitativ beschreiben. Anhand dieser Gleichung kann man jetzt die bei Solvens-Mischungen beobachteten Abweichungen von der linearen Korrelation der Polaritätsskalen ebenso erklären wie die von *Winstein* bei der Solvolyse von *tert*-Butylchlorid gefundenen ungewöhnlichen Aktivierungsdaten. Anwendungen der Gleichung reichen von einem Schnelltest zur Bestimmung von Wasser in organischen Lösungsmitteln über die Untersuchung von Reaktionsmechanismen bis zur Polymerchemie.

1. Einleitung

Die Frage nach der Solvens-Polarität interessiert den Chemiker seit langem^[1-4]. Nachdem sich makroskopische physikalische Größen wie die Dielektrizitätskonstante oder der Brechungsindex für die Klärung des chemischen Reaktionsverhaltens und der damit verbundenen molekularen Prozesse nur als begrenzt brauchbar erwiesen haben^[1,5-8], gelang mit der Entwicklung der empirischen Polaritätsskalen ein wesentlicher Fortschritt. Die älteste, von *Winstein* und *Grunwald* eingeführte *Y*-Skala^[9-11] nach Gleichung (1)

$$\lg \frac{k}{k_0} = Y \quad (1)$$

k = Geschwindigkeitskonstante der Solvolyse von $(CH_3)_3C-Cl$ im zu untersuchenden Medium

*k*₀ = Geschwindigkeitskonstante der Solvolyse von $(CH_3)_3C-Cl$ in 80proz. Ethanol-Wasser

basiert auf der Solvolyse von *tert*-Butylchlorid und gibt vielfach den Einfluss des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen richtig wieder.

2. Empirische Polaritätsskalen

Die *Winstein*schen *Y*-Werte werden heute allgemein als primäre Polaritätsskala verwendet. Von einer Solvolyse-

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Langhals
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg