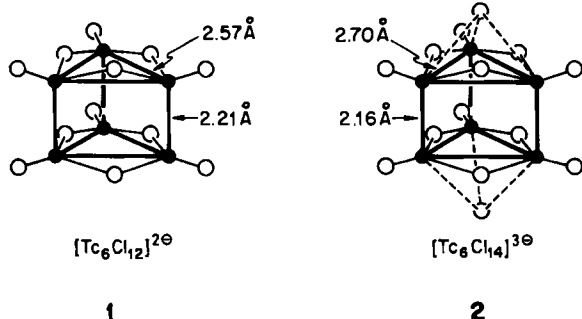


Eine neue Elektronenzahl und Art der Metall-Metall-Mehrfachbindungen in trigonal-prismatischen Clustern**

Von Ralph A. Wheeler und Roald Hoffmann*

Koz'min, Surazhskaya und Larina gelang kürzlich die Strukturaufklärung der $\text{Me}_4\text{N}^{\oplus}$ -Salze der beiden trigonal-prismatischen Technetium-Clusteranionen $[\text{Tc}_6\text{Cl}_{12}]^{2\ominus}$ 1 und $[\text{Tc}_6\text{Cl}_{14}]^{3\ominus}$ 2, deren Elektronenzahl neuartig ist und die außergewöhnlich kurze Metall-Metall-Bindungen aufweisen^[1]. 1 besitzt insgesamt 68 Cluster-Elektronen^[2] (davon 32 Metall-Elektronen), die Tc-Tc-Abstände parallel zur Prismenachse betragen 2.21 Å, innerhalb der Dreiecksflächen 2.57 Å. 2 hat zusätzlich zwei schwach μ_3 -gebundene axiale Chloro-Liganden. Entfernt man diese, so gelangt man zum $[\text{Tc}_6\text{Cl}_{12}]^{\ominus}$ -Ion, das ein Elektron weniger als 1 hat. Der Vergleich von 1 und 2 zeigt, daß in 2 die kurzen Tc-Tc-Bindungen noch kürzer, die langen noch länger sind als in 1.



Beide Cluster sind für zwei Hauptströmungen der modernen Anorganischen Chemie von Interesse: Mehrfachbindungen zwischen Metallen einerseits und Elektronenabzählregeln in Clustern andererseits. Die kurzen Abstände deuten auf Metall-Metall-Mehrfachbindungen^[3] hin, und die Zahl der Cluster-Elektronen ist einzigartig – man vergleiche mit den oktaedrischen Clustern $[\text{Mo}_6\text{Cl}_6]^{4\oplus}$ ($[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2\ominus}$, 24 Bindungselektronen/Cluster), $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2\ominus}$ ($[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{4\oplus}$, 16e), $[\text{Zr}_6\text{I}_{14}\text{C}]$ (14e), $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2\ominus}$ (14e) und dem trigonal-prismatischen $[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2\ominus}$ (18e)^[4].

Die Tc-Clusteranionen 1 und 2 enthalten also mehr Elektronen, die an Metall-Metall-Bindungen beteiligt sind, als jeder andere bekannte, sechskernige Cluster. Eine detaillierte Analyse der Bindungsverhältnisse wird an anderer Stelle gegeben^[5]. Hier konzentrieren wir uns allein auf die Metall-Metall-Bindungen, die sich ausgehend von den drei Tc_2 -Einheiten – jede mit wohldefinierten σ -, π -, δ -, δ^* -, π^* - und σ^* -Orbitalen – beschreiben lassen. Abbildung 1a zeigt die besetzten Niveaus von 1. Die Orbitalbezeichnungen geben den Bindungscharakter innerhalb der Tc_2 -Einheiten an.

Die unteren 15 Niveaus bestehen aus σ -, π_{xz} -, π_{yz} -, δ - und δ^* -Orbitalen. Das HOMO von 1 (in Abb. 1a oben skizziert) hat π^* -Charakter innerhalb der Tc_2 -Einheiten und π -Bindungscharakter zwischen ihnen. Dies läßt sich durch eine elektronenreiche Dreifachbindung ($\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$) innerhalb der Tc_2 -Einheiten mit zwei weiteren Elektronen in einem π^* -Orbital beschreiben. Die Bindung zwischen den Tc_2 -Einheiten erfolgt hauptsächlich über das HOMO des Clusters (π -bindend) sowie die lokalisierten δ - und δ^* -Orbitale der Tc_2 -Einheiten (σ -bindend).

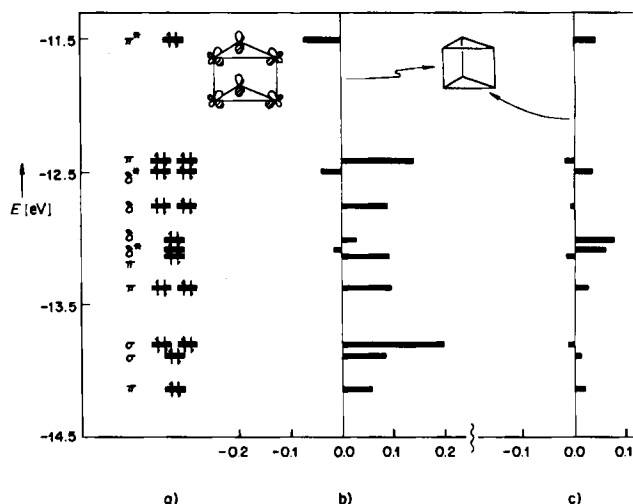
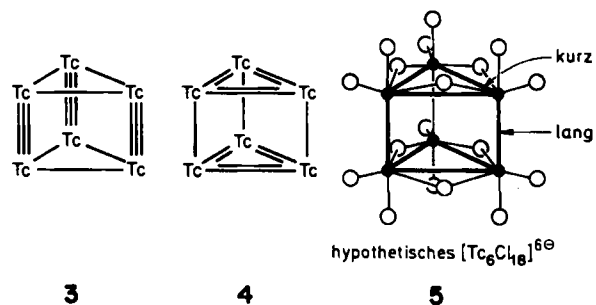


Abb. 1. a) Energieniveaus des $[\text{Tc}_6\text{Cl}_{12}]^{2\ominus}$ -Clusters. b) Beiträge der Clusterorbitale zu den Tc-Tc-Überlappungspopulationen innerhalb und c) zwischen den Tc_2 -Einheiten.

Weitere Einzelheiten der Bindungsverhältnisse lassen sich anhand der Abbildungen 1b und 1c erklären. Die horizontalen Balken stellen die Beiträge der Niveaus in Abbildung 1a zu den Tc-Tc-Überlappungspopulationen dar. Balken nach rechts bedeuten bindende Wechselwirkungen, und die Länge der Balken gibt die Stärke der Bindungen an. Man erkennt, daß die Bindung innerhalb der Tc_2 -Einheiten weitaus stärker ist als zwischen ihnen. Die beim Übergang von 1 nach 2 (1e-Oxidation) beobachtete Veränderung der Tc-Tc-Abstände ist in Einklang mit der Struktur des HOMO. Die Abbildungen 1b und 1c zeigen weiterhin, daß das HOMO des $[\text{Tc}_6\text{Cl}_{12}]^{2\ominus}$ -Clusters bezüglich des Tc-Gerüsts antibindend ist, da der π^* -Charakter innerhalb der Tc_2 -Einheiten den bindenden Charakter zwischen ihnen überkompensiert.

Unsere Antwort auf die Frage, wie viele *bindende* Elektronen das Tc-Gerüst in 1 und 2 hat, lautet: genau 30. Wie die Synthesen von 1 und 2 und auch unsere Rechnungen zeigen, sind 32 bzw. 31 Elektronen ebenfalls eine befriedigende Lösung. Wir erwarten die Synthese von 30e-Verbindungen in diesem System.



Die 30 Elektronen besetzen Orbitale, die eine lokalisierte Beschreibung des Tc_6 -Gerüsts wie in 3 nahelegen. Da jedoch Strukturen des $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3\ominus}$ -Typs bekannt sind^[3], ist eine alternative trigonal-prismatische Valenzstruktur vom Typ 4 vorstellbar, die möglicherweise als $[\text{Tc}_6\text{Cl}_{18}]^{6\oplus}$ 5 zu verwirklichen wäre. Die Umwandlung von 3 und 4 ineinander ist streng (symmetrie)verboten. Werden wir jemals solche isomeren Strukturen sehen?

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

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation über das Materials Science Center der Cornell University gefördert.

Eingegangen am 21. Mai,
ergänzte Fassung am 1. Juli 1986 [Z 1786]

- [1] Zu strukturellen und kristallographischen Details siehe P. A. Koz'min, M. D. Surazhskaya, T. B. Larina, *Koord. Khim.* 11 (1985) 1559; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 271 (1983) 1157.
[2] Wir betrachten kantenverbrückende Chloro-Liganden als 4e-Donoren, terminale als 2e-Donoren.
[3] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley Interscience, New York 1982.
[4] D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* 15 (1986) 31, zit. Lit.; R. L. Johnston, D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1661.
[5] R. A. Wheeler, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; Extended-Hückel-Parameter: Tc: $H_{ii}(5s) = -10.07$, $H_{ii}(5p) = -5.40$, $H_{ii}(4d) = -12.82$ eV; Slater-Exponent $\zeta(5s) = 2.018$, $\zeta(5p) = 1.984$, $\zeta_i(4d) = 4.90$, $\zeta_z(4d) = 2.094$ mit den Koeffizienten $C_1 = 0.5715$, $C_2 = 0.6012$. Cl: $H_{ii}(3s) = -30.0$, $H_{ii}(3p) = -15.0$ eV; Slater-Exponenten $\zeta(3s) = \zeta(3p) = 2.033$. Die geometrischen Parameter wurden aus der Kristallstruktur von 1 [1] abgeleitet.

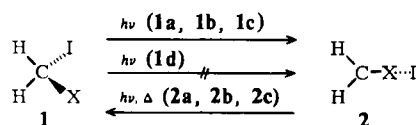
Photoisomerisierung von Dihalogomethanen**

Von Günther Maier* und Hans Peter Reisenauer

Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

Der erste - blitzlichtspektroskopische - Nachweis von Triplett-^[1a,b,d] und Singulett-Methylen^[1b,c] geht auf die Pionierarbeiten von Herzberg zurück. Triplett-Methylen kann auch in einer Edelgas-Matrix isoliert und ESR-^[2] wie auch IR-spektroskopisch^[3] identifiziert werden. Über eine Isolierung von Singulett-Methylen gibt es keine Informationen. Dies ist kein Wunder, denn das Singulett-Molekül ist um 9.05 kcal/mol energiereicher als das Molekül im Triplett-Grundzustand^[4b].

Ist die Tatsache, daß sich ¹CH₂ bisher einer Matrix-Isolation entzogen hat, vielleicht in der Wahl der falschen Edukte (Diazomethan, Diazirin) begründet? Um diese Frage zu klären, haben wir Diiodmethan^[5] in einer Argon- oder Stickstoff-Matrix bestrahlt und dabei eine verblüffende Beobachtung gemacht: Belichtet man **1a** in einer Matrix, so tritt sofort eine violette Farbe auf. Dies ist aber nur scheinbar ein Indiz auf eine Abspaltung von Iod: Wie wir nun fanden, isomerisieren die Dihalogomethane **1a**, **1b** und **1c** bei der Photoanregung zu Verbindungen des Typs **2**.

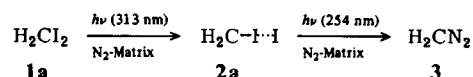


a, X = I; b, X = Br; c, X = Cl; d, X = F

Bestrahlung^[6] von Diiodmethan **1a** in Argon bei 12 K mit 313-nm-Licht führt innerhalb von 1-3 min zu einem Photogleichgewicht zwischen **1a** und einer neuen Spezies (Verhältnis 70:30). Sie zeichnet sich durch ein charakteristisches IR-Spektrum (vgl. Tabelle 1) und UV-Spektrum aus [$\lambda_{\max}(\epsilon) = 370$ (≈ 10000), 545 nm (≈ 1300); vgl. Abb. 2]. Strahlt man monochromatisches Licht (366 bzw. 545 nm) ein, so wird die Matrix sehr schnell (< 1 min) farblos, und IR- wie auch UV-spektroskopisch läßt sich eine beträchtliche - wenn auch nicht quantitative - Rückbildung von **1a**

belegen. Das heißt, die bei der Bestrahlung von **1a** mit Licht der Wellenlänge 313 nm entstandene Verbindung muß ein Isomer sein, dem aufgrund seiner Spektren Struktur **2a** zuzuordnen ist.

Wird die Belichtung von **1a** in einer Stickstoff-Matrix mit Wellenlängen von 313 oder 290 nm nach Erreichen des Photogleichgewichts nicht abgebrochen, oder verwendet man gar eine Hg-Niederdrucklampe (254 nm), dann reagiert das neue Isomer **2a** photochemisch weiter. Dabei entsteht nach Aussage der IR-Spektren hauptsächlich Diazomethan **3** (Stickstoff-Einfang durch Methylen^[7]), daneben werden das Iodmethyl-Radikal^[8], Ethylen und Acetylen gebildet.



Die gegenseitige photochemische Umwandlung **1a** \rightleftharpoons **2a** läßt sich auch in einer Polyethylenfolie mit dem gleichen Resultat durchführen. Auf diese Weise kann man eine grobe Aussage über die thermische Beständigkeit von **2a** erhalten. Belichten des eingeschlossenen Diiodmethans **1a** (313 nm, 13 K) führt wieder zu **2a** (IR: $\tilde{\nu} = 3130.9$, 3005.8, 618.8 cm⁻¹; UV: $\lambda_{\max} = 560$, 385 nm). Diese Absorptionen verschwinden beim Aufwärmen der Folie ab etwa 100 K. Dabei wird - wie an den Spektren abzulesen ist - zum Teil **1a** zurückgebildet.

Die für **1a** gefundenen Phänomene finden sich auch bei **1b** und **1c**. Die Isomerisierung bei Matrix-Belichtung (313 nm) zu **2b** und **2c** ist allerdings langsamer. Das Photogleichgewicht (Verhältnis ähnlich wie **1a** : **2a**) ist bei **1b** nach 40 min, bei **1c** erst nach 3 h erreicht. Die Rückreaktion läßt sich wiederum durch Einstrahlen von Licht der Wellenlänge eines der UV-Maxima (vgl. Abb. 2) erzielen. Die Tendenz zu einer photochemischen Sekundärreaktion nimmt in der Reihe **1a**, **1b**, **1c** ab. Im Falle von **1b** kann man bei langer Bestrahlung (5 h, 254 nm) in einer Stickstoff-Matrix die IR-Banden von Diazomethan **3** gerade noch erkennen, bei **1c** ist ein Stickstoff-Einfang nicht mehr zu beobachten. Die thermische Beständigkeit nimmt von **2a** zu **2c** deutlich ab. Die Rückreaktion **2c** \rightarrow **1c** findet schon beim Aufwärmen auf 26-30 K statt. Schließlich paßt es ins Bild, daß Fluoriodmethan **1d** - trotz seines günstigen Absorptionsmaximums bei 255 nm ($\epsilon = 300$) - beim Belichten in einer Matrix bei 12 K auch nicht die Spur von Photoisomer **2d** liefert.

Für die Aufklärung der Struktur der neuen Isomere können nur die IR-Spektren herangezogen werden. Die Banden der Edukte **1** und Produkte **2** lassen sich durch Differenzbildung zwischen den Spektren der belichteten und der unbelichteten (Hinreaktion, Abb. 1) bzw. der kurzzeitig (313 nm) und der langwellig belichteten Probe (Rückreaktion) sicher festlegen. Die so erhaltenen Spektren der Isomere **2** (Tabelle 1) zeigen alle den gleichen Habitus. Unabhängig davon, daß die Isomere stärker polar sein müssen als die Edukte (die Banden von **2a-2c** sind intensiver), fällt folgendes auf: a) Für alle Spezies sind eine symmetrische und eine asymmetrische CH-Valenzschwingung zu beobachten, die bei Deuterierung die erwarteten Verschiebungen zeigen. Es muß also eine CH₂-Gruppe vorhanden sein. b) Die stärkste Bande liegt für **2a**, **2b** und **2c** bei 610-640 cm⁻¹. Die Aufspaltung kommt durch Matrix-Effekte zustande (Tempern der Matrix verändert die Intensitäten innerhalb einer Bandengruppe). Bei Deuterierung ist wiederum eine starke Verschiebung festzustellen. Danach ist dieser Bande eine CH-Deformationsschwin-

* Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.