

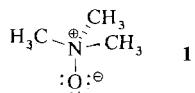
Kovalente und dative Bindungen zu Hauptgruppenmetallen, eine nützliche Unterscheidung

Von Arne Haaland*

Lehrbücher der Anorganischen Chemie beschreiben die Bildung von Addukten als Koordination eines Elektronendonors an einen Elektronenacceptor, wobei als Beispiele oft die Amin-Borane $X_3N \rightarrow BY_3$ herangezogen werden. In den Lewis(Elektronenstrich)-Formeln werden sowohl die dative Bindung (z. B. in $H_3N \rightarrow BH_3$) als auch die kovalente Bindung (z. B. in $H_3C - CH_3$) durch ein gemeinsames Elektronenpaar wiedergegeben. In den einfachen Molekülorbital- und Valence-Bond-Modellen wird in beiden Fällen die Wellenfunktion dieses Elektronenpaares auf die gleiche Weise aus geeigneten sp^3 -hybridisierten Atomorbitalen der beteiligten Atome konstruiert. Der Unterschied zwischen kovalenter und dатiver Bindung tritt erst in Erscheinung, wenn die Orbitalkoeffizienten genau analysiert werden. Dies mag der Grund sein, weshalb so viele Strukturchemiker nur sehr widerwillig zwischen diesen beiden Bindungstypen unterscheiden wollen. Ziel dieses Aufsatzes ist es, dem Leser in Erinnerung zu rufen, daß sich die physikochemischen Eigenschaften kovalenter und dатiver Bindungen deutlich unterscheiden können – und sich oft auch tatsächlich unterscheiden-, und zu zeigen, daß diese Betrachtungsweise eine gute Basis für das Verständnis der Strukturen einer Fülle von Hauptgruppenmetallverbindungen ist.

1. Einführung

In seinem Buch *The Nature of the Chemical Bond*, dem wahrscheinlich einflußreichsten Buch dieses Jahrhunderts über Strukturchemie, teilt Linus Pauling chemische Bindungen in elektrostatische, kovalente und metallische ein. Im Abschnitt über kovalente Bindungen im einführenden Kapitel beschreibt er die Bindungssituation in Trimethylamin-N-oxid gemäß 1 und erklärt^[1], die N-O-Bindung „may be con-



sidered a sort of double bond consisting of one single covalent bond and one ionic bond of unit strength. A bond of this type has sometimes been called a semipolar double bond. The name coordinate link has also been used, together with a special symbol → to indicate the transfer of electric charge from one atom to the other“. „We shall not find it convenient to make use of these names or these symbols“.

Andere Chemiker haben ganze Bücher über Elektronendonor-Acceptor-Addukte verfaßt oder herausgegeben, z. B. E. N. Guryanova et al.^[2], R. G. Pearson^[3] und V. Gutmann^[4].

Wir wollen zunächst die Strukturen einfacher Moleküle mit kovalenten oder dатiven Bindungen zwischen Atomen der Gruppen 15–17 und Metallatomen der Gruppen 2 und 12–14 diskutieren. Unser Ziel ist, Informationen zusammenzutragen – Neues, aber auch schon lang Bekanntes –, die die unterschiedlichen Eigenschaften kovalenter und dатiver Bindungen zwischen demselben Paar von Atomen, z. B. Al/N und Zn/O, deutlich werden lassen. Ganz besonders werden wir uns mit Bindungslängen beschäftigen. Dann wollen wir zeigen, wie die Bindungslängen mittlerer Größe, die

in komplizierteren, mehrkernigen Spezies gefunden werden, mit unterschiedlich starken kovalenten und dатiven Bindungsanteilen, wie sie sich durch Abzählen kanonischer Formeln mit lokalisierten kovalenten und dатiven Bindungen ergeben, interpretiert werden können.

In den meisten der diskutierten Addukte sind sowohl Donor als auch Acceptor neutrale Moleküle, aber wir werden auch einige Spezies betrachten, in denen der Donor ein Halogenid-Ion oder der Acceptor ein Molekül-Ion mit der Ladung + 1 ist. Obwohl auch die Solvatation von Ionen wie Mg^{2+} oder Al^{3+} ^[5], eine „sekundäre Bindung“ wie in den festen Trihalogeniden der schweren Elemente der Gruppe 15^[6] und die Wasserstoffbrückenbindung^[7] auf Elektronendonor-Acceptor-Wechselwirkungen beruhen, sind sie nicht Thema dieses Beitrags.

2. Prototypen für kovalente und dative Bindungen: Ethan und Amin-Boran

$H_3C - CH_3$ und $H_3N \rightarrow BH_3$ sind als Prototypen für kovalente bzw. dative Bindung geeignet: Die beiden Moleküle sind isoelektronisch, und zumindest auf dem Papier können sie durch Transfer eines Protons zwischen den Kernen der bindenden Atome ineinander überführt werden.

Gelegentlich wurde behauptet, „der einzige Unterschied zwischen einer kovalenten und einer dатiven Bindung besteht darin, was man glaubt, woher die Elektronen stammen“: Baut man H_3NBH_3 aus H_3N und BH_3 auf, so werden beide BN-Bindungselektronen von N zur Verfügung gestellt; da aber andererseits H_3CCH_3 durch Koordination von H_3C^\ominus an CH_3^\oplus entstanden sein könnte, scheint eine Unterscheidung zwischen kovalenten und dатiven Bindungen künstlich zu sein.

Aber unabhängig davon, wie H_3CCH_3 und H_3NBH_3 nun gebildet worden sind, verhalten sich die zentralen Bindungen unterschiedlich, wenn sie gebrochen werden:

[*] Prof. A. Haaland
Department of Chemistry, University of Oslo
P.O. Box 1033, Blindern, N-0315 Oslo 3 (Norwegen)

Der Bruch der dative Bindung in $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$ liefert entweder zwei Spezies ohne Nettoladung und ohne ungerader Elektronenzahl (H_3N : und BH_3) oder zwei Spezies mit Nettoladung und ungerader Elektronenzahl ($\text{H}_3\text{N}^{\oplus}$ und BH_3^{\ominus}). Beim Bruch der kovalenten Bindung in $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$ dagegen entstehen entweder Spezies mit ungerader Elektronenzahl (H_3C^*) oder mit Nettoladung ($\text{H}_3\text{C}^{\ominus}$ und $\text{H}_3\text{C}^{\oplus}$). Der Bruch der zentralen Bindung, der am wenigsten Energie benötigt, führt in beiden Fällen zu ungeladenen Spezies; die dative Bindung in $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$ wird heterolytisch gespalten, die kovalente Bindung in $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$ homolytisch.

Da die Elektronenaffinitäten der Halogenatome kleiner sind als die Ionisationsenergien der Alkalimetallatome, wird die Bindung in den Alkalimetallhalogeniden – wie die zentrale Bindung in Ethan – am leichtesten homolytisch gespalten.

Im folgenden werden wir eine Bindung in einem neutralen, diamagnetischen Molekül als *normal* bezeichnen, wenn sie in der Gasphase oder in einem inerten Lösungsmittel mit geringstem Energieaufwand homolytisch unter Bildung neutraler Radikale gespalten wird. Damit sind kovalente wie ionische Bindungen und auch Bindungen mittlerer Polarität erfaßt. Wir werden diesen Begriff dem Ausdruck kovalent vorziehen, wenn wir sehr polare Bindungen besprechen oder allgemeine Aussagen machen wollen.

Wir definieren eine Bindung in einem neutralen, diamagnetischen Molekül als *dativ*, wenn der Bindungsbruch mit dem geringsten Energieaufwand in der Gasphase oder in einem inerten Lösungsmittel die heterolytische Spaltung des Moleküls in zwei neutrale, diamagnetische Spezies ist.

Die Kategorie, der eine bestimmte Bindung zuzuordnen ist, kann dann experimentell ermittelt oder aus Meßgrößen wie der Ionisationsenergie und der Elektronenaffinität abgeleitet werden.

Die Dissoziationsenthalpie der C-C-Bindung von Ethan bei 298 K beträgt $\Delta H_{\text{dis}}^0 = 89.8 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[8]. Die Dissoziationsenthalpie von $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$ kann aus den Dissoziationsenthalpien methylsubstituierter Amin-Borane abgeschätzt werden (Tabelle 1): $\Delta H_{\text{dis}}^0(\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3) = 31.1 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[*]. Die Stärke der prototypischen dative Bindung ist damit ein Drittel der Stärke der prototypischen kovalenten Bindung. Der Unterschied in der Bindungsstärke spiegelt sich in den Bindungslängen wider

Tabelle 1. Gasphasendissoziationsenthalpien ΔH_{dis}^0 [kcal mol⁻¹] der Donor-Acceptor-Komplexe von BH_3 und BMe_3 mit H_3N und den Methylaminen $\text{Me}_n\text{H}_{3-n}\text{N}$ ($n = 1 - 3$).

Acceptor	BH_3	BMe_3 [21]
Donor		
H_3N	$[31.1 \pm 1.0] \text{ [a]}$	13.8 ± 0.3
Me_2N	$35.0 \pm 0.8 \text{ [b]}$	17.6 ± 0.2
Me_2HN	$36.4 \pm 1.0 \text{ [b]}$	19.3 ± 0.2
Me_3N	$34.8 \pm 0.5 \text{ [b]}$	17.6 ± 0.2

[a] Von uns aus den anderen Daten der Tabelle abgeleitet. [b] Aus den Standardenthalpien der Reaktionen $\text{Me}_n\text{H}_{3-n}\text{N} \rightarrow \text{BH}_3(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{Me}_n\text{H}_{3-n}\text{N}(\text{g})$ [19] und der Dissoziationsenthalpie von Diboran [20] berechnet.

[*] Dieser Wert stimmt gut mit der Dissoziationsenergie $D_e = 34.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ aus SCF-MO-Rechnungen mit einer Tripelzeta-Basis mit Polarisationsfunktionen unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation durch Moller-Plesset-Störungsrechnung 4. Ordnung überein; Korrektur für die Nullpunktsschwingungsenergie lieferte $D_0 = 28.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ [9].

(Tabelle 2). Die kovalente C-C-Bindung in Ethan ist 1.533(2) Å lang (Gasphasenelektronenbeugung)^[10], die dative B-N-Bindung in $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$ 1.658(2) Å (Mikrowelenspektroskopie)^{[11][*]}.

Tabelle 2. Vergleich der physikochemischen Daten von Verbindungen mit kovalenten und dativen Bindungen.

	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3$	$\text{Me}_3\text{P} \rightarrow \text{AlMe}_3$
ΔH_{dis}^0 [kcal mol ⁻¹]	90	31 [a]	74 [15]	21 [17]
R [Å]	1.53	1.66	2.34 [16]	2.53(4) [18]
μ [D]	0	5.2		
Fp [°C]	– 183	124		

[a] Siehe Fußnote zu Tabelle 1.

Während das Dipolmoment von Ethan aus Symmetriegründen Null ist, hat H_3NBH_3 ein Dipolmoment von 5.22 D^[11], freies NH_3 dagegen eines von 1.47 D^[8]. Der negative Pol befindet sich zweifellos am Acceptorzentrum. Würde das Elektronenpaar gleichmäßig von Donor- und Acceptoratom geteilt werden – dies entspräche dem Transfer eines ganzen Elektrons ($\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\text{B}^{\ominus}\text{H}_3$) –, so würde man aus den Punktladungen ein Bindungsdipolmoment von 8.0 D berechnen. Das beobachtete Dipolmoment zeigt, daß das Elektronenpaar mehr dem Donor- als dem Acceptoratom zugeordnet bleibt.

Die Gesamtelektronenpopulationen der Atome, wie sie durch Analyse der MOs („split-valence“-Basis) erhalten wurden, weisen darauf hin, daß die Adduktbildung mit dem Transfer von 0.20 e^{\ominus} vom N- zum B-Atom einhergeht^[12]. Etwas überraschend ist, daß die Elektronendichte an B im Addukt geringfügig niedriger herauskommt als in freiem BH_3 ; das Acceptoratom scheint die zusätzliche Elektronendichte zu kompensieren, indem es eine geringfügig größere negative Ladung auf seine H-Substituenten überträgt. Analog scheint das N-Donoratom den Ladungstransfer zu B zu kompensieren, indem es geringfügig mehr negative Ladung von seinen H-Substituenten abzieht: Der Ladungstransfer zwischen Donor und Acceptor beginnt an den Substituenten des Donoratoms und endet an den Substituenten des Acceptoratoms. Der Leser mag sich nun fragen, welchen Einfluß der Ersatz der H-Substituenten an N oder B durch mehr oder weniger elektronenziehende Atome oder Gruppen hat. Wir werden uns diesem Punkt in Abschnitt 3 zuwenden.

H_3NBH_3 ist bei Raumtemperatur fest. Der Schmelzpunkt beträgt etwa 124 °C^[13], und es sublimiert bei 60 °C/0.001 Torr^[14]. Ethan schmilzt bei – 183 °C und siedet bei – 89 °C^[8]. Diese Unterschiede sind ohne Zweifel den starken intermolekularen Dipol-Dipol-Anziehungen im Addukt zuzuschreiben.

Ein anderes Paar von Molekülen mit kovalenter bzw. dative Bindung, die isoelektronisch sind und formal durch den Transfer eines Protons zwischen den gebundenen Kernen ineinander überführt werden können, ist $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3$ / $\text{Me}_3\text{P} \rightarrow \text{AlMe}_3$ (Tabelle 2). In diesem Fall hat die dative Bindung weniger als ein Drittel der Stärke der kovalenten Bindung und ist ungefähr 10% länger als diese.

[*] Wie wir in Abschnitt 9 sehen werden, kann die Länge einer kovalenten B-N-Einfachbindung zu 1.47 Å, d. h. 0.19 Å kürzer als die dative Bindung in $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$, geschätzt werden.

3. Induktive Effekte

Der Vergleich der Gasphasendissoziationsenthalpien von BH_3 - und BMe_3 -Komplexen mit NH_3 und den Methylamminen $\text{Me}_n\text{H}_{3-n}\text{N}$, $n = 1-3$ (Tabelle 1) zeigt, daß der Ersatz der drei H-Substituenten des Acceptoratoms durch drei Methylgruppen die Dissoziationsenthalpie um ungefähr 17 kcal mol⁻¹, d.h. auf etwa die Hälfte reduziert.

Wäre die Destabilisierung durch die Zunahme der Spannung bedingt, die die Einführung der voluminöseren Methylgruppen mit sich bringt, dann sollte die Einführung einer oder mehrerer Methylgruppen am N-Atom von $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BMe}_3$ eine noch größere Destabilisierung bewirken. Statt dessen findet man, daß in dieser Reihe der Komplex mit zwei Methylgruppen an N am stabilsten ist.

Man kann die Hypothese aufstellen, die niedrigen Dissoziationsenthalpien der BMe_3 -Addukte seien eine Folge der hohen Reorganisationsenergie, d.h. der Tatsache, daß zur Pyramidalisierung von BMe_3 mehr Energie nötig ist als zu der von BH_3 . In Wirklichkeit weisen jedoch Kraftfeldrechnungen die Deformationsenergie von BH_3 als größer aus als die von BMe_3 ^[22]. Wir interpretieren daher die durch Methylgruppen am Acceptoratom bewirkte starke Destabilisierung und die durch Methylgruppen am Donoratom erreichte leichte Stabilisierung als induktiven Effekt, der auf die größere Neigung der Methylgruppe, Elektronendichte abzugeben, zurückzuführen ist.

Wenn die Einführung elektronenschiebender Methylgruppen am Acceptoratom den Komplex destabilisiert, dann ist bei Einführung elektronenziehender Cl-Atome eine Stabilisierung zu erwarten. Unseres Wissens ist die Dissoziationsenthalpie von $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{BCl}_3$ noch nicht bestimmt worden. Wohl aber stehen die Gasphasendissoziationsenthalpien von $\text{py} \rightarrow \text{BMe}_3$ ($\text{py} = \text{Pyridin}$) und $\text{py} \rightarrow \text{BCl}_3$, für einen Vergleich zur Verfügung. Die erste, 17 kcal mol⁻¹^[23], ähnelt der von $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{BMe}_3$, die zweite, 38 kcal mol⁻¹^[24], der von $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$. Der Ersatz von H-Atomen durch Cl-Atome am B-Atom von Borankomplexen scheint nur geringe Auswirkungen auf die Dissoziationsenthalpie zu haben.

Man nimmt gemeinhin an, daß die Bindungslänge ein Indiz für die Bindungsstärke ist, d.h. daß der kürzere Abstand mit der stärkeren Bindung korreliert. In der Tat ist die B-N-Bindung in $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{BMe}_3$, $1.70 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (Mikrowellenspektroskopie)^[25], signifikant länger als die Bindungen in $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$, $1.64 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (Mikrowellenspektroskopie)^[26] bzw. $1.656(2) \text{ \AA}$ (Gasphasenelektronenbeugung)^[27], und $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{BCl}_3$, $1.659(6) \text{ \AA}$ ^[28] und $1.652(9) \text{ \AA}$ ^[29] (beide Male Gasphasenelektronenbeugung).

Bemerkenswert ist auch die Abnahme der Bindungslänge in $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{BCl}_3$ um ca. 0.06 Å beim Übergang von der Gasphase zum Festkörper: Zwei voneinander unabhängige Kristallstrukturuntersuchungen ergaben B-N-Bindungslängen von $1.609(6)$ ^[30] bzw. $1.575(11) \text{ \AA}$ ^[31].

Da Donor-Acceptor-Bindungen relativ schwach sind, können sie vergleichsweise leicht gestaucht und gedehnt werden. Im Fall von $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{BCl}_3$, dessen Dipolmoment in Benzol $6.28 \pm 0.02 \text{ D}$ beträgt^[32], erklärt sich die Bindungsverkürzung im Kristall dadurch, daß hier die nächsten Nachbarn so angeordnet sind, daß die N → B-Vektoren antiparallel ausgerichtet sind; diese Anordnung stabilisiert einen größeren Ladungstransfer, d.h. eine stärkere dative Bindung. Eine frühe Röntgenstrukturuntersuchung unseres

prototypischen Addukts H_3NBH_3 ergab eine B-N-Bindungslänge von $1.56 \pm 0.05 \text{ \AA}$ ^[33], die – obwohl sehr ungenau – im Vergleich zur Gasphase eine Bindungsverkürzung um mindestens 0.05 Å nahelegt.

Bevor wir zu Alankomplexen übergehen, wollen wir noch H_3BCO betrachten, den anscheinend einzigen unter normalen Temperatur- und Druckverhältnissen stabilen Carbonylkomplex eines Hauptgruppenelements. Nach MO-Rechnungen liegt eine beträchtliche Rückbindung von B-H-Bindungselektronen in das antibindende CO- π -Orbital vor (Hyperkonjugation)^[12]. Die B-C-Bindungslänge ist mit $1.534(10) \text{ \AA}$ ^[34] ungefähr 0.04 Å kürzer als die kovalente B-C_{sp³}-Bindung in BMe_3 ^[35] und nur 0.04 Å länger als für eine kovalente B-C_{sp}-Bindung berechnet. Die Gasphasendissoziationsenthalpie dagegen beträgt nur 18.8 kcal mol⁻¹^[36], d.h. ca. 1/5 der mittleren Dissoziationsenthalpie der kovalenten B-C-Bindungen in BMe_3 ^[15].

Alankomplexe scheinen auf induktive Effekte ähnlich empfindlich zu reagieren wie Borankomplexe: die Gasphasendissoziationsenthalpie von $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{AlCl}_3$ beträgt $47.5 \pm 2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, die von $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{AlMe}_3$ $30.7 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[37]. Der Unterschied in der Bindungsstärke spiegelt sich deutlich in den Al-N-Bindungslängen wider: $1.96(1) \text{ \AA}$ in der Chlorverbindung (Röntgenbeugung)^[38] gegenüber $2.10(1) \text{ \AA}$ in der Methylverbindung (Gasphasenelektronenbeugung)^[37]. Die Dissoziationsenthalpie von $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{AlH}_3$ ist nicht bekannt, aber die Al-N-Bindungslänge von $2.063(8) \text{ \AA}$ (Gasphasenelektronenbeugung)^[39] weist darauf hin, daß die Verbindung mehr dem AlMe_3 - als dem AlCl_3 -Komplex ähnelt.

Guryanova und ihre Coautoren geben in ihrem Buch über die Donor-Acceptor-Bindung^[2] Dissoziationsenthalpien von über 700 Komplexen an, in denen sowohl das Donor- als auch das Acceptoratom Hauptgruppenelemente sind. Die Liste weist Komplexe auf, in denen das Acceptoratom den Gruppen 12 (Zn), 13 (B, Al, Ga, In), 14 (Sn) und 15 (As, Sb) angehört oder ein Halogen ist (Br, I). Die Donoratome stammen aus den Gruppen 15 (vor allem N und P) und 16 (vor allem O und S). Die Bindungsdissoziationsenthalpien reichen von $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ bis nahe 50 kcal mol^{-1} . Die stärksten Bindungen mit einem gegebenen Acceptoratom werden nach diesen Daten von N-Donoren und mit einem gegebenen Donoratom von Al-Acceptoren, gefolgt von B- und Ga-Acceptoren, gebildet. Beginnend mit Gruppe-13-Elementen scheint die Stärke der Donor-Acceptor-Bindung mit steigender Gruppennummer des Acceptoratoms abzunehmen. Enthält der freie Acceptor ausschließlich Kohlenwasserstoffsubstituenten, ist sie Dissoziationsenthalpie $\leq 30 \text{ kcal mol}^{-1}$ (wie in $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{AlMe}_3$); trägt das Acceptoratom stärker elektronegative Substituenten, ist sie größer und kann bis zu 50 kcal mol^{-1} betragen (wie in $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{AlCl}_3$). Die Stärke einer Donor-Acceptor-Bindung zwischen Hauptgruppenelementen kann etwa die Hälfte der Stärke einer kovalenten Bindung erreichen, liegt aber oft weit darunter.

4. Dative Bindungen und das VSEPR-Modell

In Abbildung 1 sind die Strukturparameter des freien Donors Me_3P ^[40] und des freien Acceptors AlMe_3 ^[41] denen des Addukts $\text{Me}_3\text{P} \rightarrow \text{AlMe}_3$ ^[18] gegenübergestellt. In freiem AlMe_3 ist das Metallatom von drei Bindungselektronen-

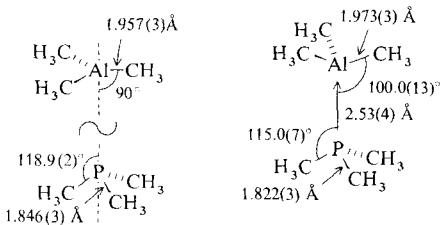


Abb. 1. Strukturparameter von freiem Me_3P [40], freiem AlMe_3 [41] und dem Addukt $\text{Me}_3\text{P} \rightarrow \text{AlMe}_3$ [18].

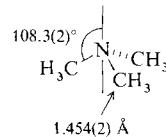
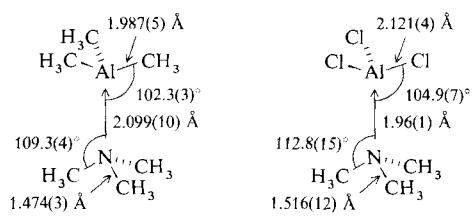
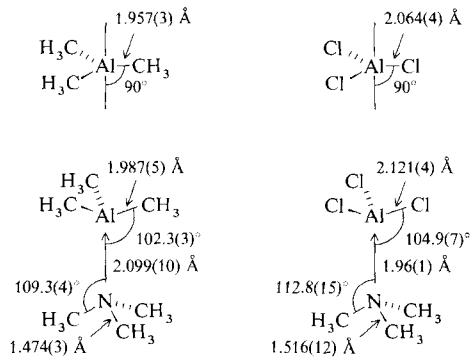


Abb. 2. Strukturparameter von freiem AlMe_3 [41], freiem AlCl_3 [46], freiem Me_3N [47] und den Addukten $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{AlMe}_3$ [37] und $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{AlCl}_3$ (die Al-N-Bindungslänge wurde röntgenographisch bestimmt) [38, 48].

paaren umgeben, und die Koordination ist in Einklang mit dem VSEPR-Modell (VSEPR = Valence Shell Electron Pair Repulsion) trigonal-planar.

Durch die Adduktbildung mit Einführung eines vierten Elektronenpaares (vom Donor) werden die Al-C-Bindungen zurückgebogen, und die C-Al-C-Winkel verkleinern sich von 120 auf 113° . Gleichzeitig werden die Al-C-Bindungen geringfügig, aber signifikant gedehnt. Diese Veränderungen vollziehen sich in der vom VSEPR-Modell vorhergesagten Richtung, allerdings ist der C-Al-C-Winkel nach der Adduktbildung immer noch größer als der Tetraederwinkel, ein Zeichen dafür, daß die räumlichen Ansprüche der kovalenten oder normalen Bindungspaare (NBP) größer sind als die des vom Donor aufgenommenen („akzeptierten“) Bindungspaares (ABP): NBP > ABP.

Das P-Atom in Me_3P ist von drei kovalenten Bindungspaaren und einem einsamen Elektronenpaar (LP) umgeben. Die Struktur ist wie mit dem VSEPR-Modell vorhergesagt pyramidal, und der C-P-C-Winkel ist in Einklang mit der Annahme, daß der Raumbedarf eines LP größer ist als der eines NBP, kleiner als der Tetraederwinkel.

Durch die Adduktbildung und die teilweise Abgabe des einsamen (Donor-)Elektronenpaars vergrößern sich die C-P-C-Winkel von $98.6(3)$ auf $103.4(8)^\circ$, und man stellt eine geringe, aber signifikante Verkürzung der P-C-Bindung fest. Auch diese Veränderungen vollziehen sich in der vom VSEPR-Modell vorhergesagten Richtung. Der C-P-C-Winkel nach der Adduktbildung ist aber immer noch kleiner als der Tetraederwinkel, ein Hinweis darauf, daß der Raumbedarf eines LP, das zu einem bindenden Donorelektronenpaar (DBP) wurde, weiterhin größer ist als der eines kovalenten Bindungspaares: LP > DBP > NBP.

Ähnliche Strukturänderungen des Donors wurden in Me_3PBH_3 ^[42] und Me_3PBCl_3 ^[43] beobachtet. Bildet Me_3As einen Komplex mit BH_3 , so nimmt die Länge der As-C-Bindung von $1.968(3)$ ^[44] auf 1.945 Å^[45] ab und der C-As-C-Winkel von $96.1(5)$ ^[44] auf 105° ^[45] zu.

Die Strukturparameter der Addukte von AlMe_3 und AlCl_3 mit einem anderen Donor, nämlich Me_3N , zeigt Abbildung 2. Die Struktur des Acceptorats AlMe_3 im Addukt mit Me_3N ähnelt sehr der im Addukt mit Me_3P und kann genauso verstanden werden. Monomeres AlCl_3 ist in der Gasphase trigonal-planar mit einem Al-Cl-Abstand von $2.064(4)$ Å^[46]. Bei der Adduktbildung wird der Cl-Al-Cl-Winkel von 120 auf 114° reduziert, und die Al-Cl-Bindungslänge vergrößert sich auf $2.121(4)$ Å; wieder wird die Richtung der Änderungen korrekt vom VSEPR-Modell vorhergesagt.

Wir widmen unsere Aufmerksamkeit nun der Struktur des Donors: In freiem Me_3N ist das N-Atom von drei NBPs und einem LP umgeben. Nach dem VSEPR-Modell sollte das

Molekül pyramidal und der C-N-C-Winkel kleiner als der Tetraederwinkel sein. Tatsächlich ist dieser Winkel jedoch, vermutlich wegen sterischer Abstoßung zwischen den Methylgruppen, ein wenig größer ($110.6(6)^\circ$ aus der Gasphasenelektronenbeugung^[47], $110.9(6)^\circ$ aus dem Mikrowellen-spektrum^[49]). Die Adduktbildung mit AlMe_3 und AlCl_3 läßt den C-N-C-Winkel unbeeinflußt oder verkleinert ihn etwas, während die N-C-Bindungslänge von $1.454(2)$ Å in freiem Me_3N auf $1.474(3)$ Å im Addukt mit AlMe_3 und $1.516(12)$ Å im noch stabileren Addukt mit AlCl_3 zunimmt.

Es hat somit den Anschein, daß die Strukturänderungen von Me_3P im Rahmen des VSEPR-Modells erklärt werden können, daß aber die Strukturänderungen von Me_3N bei der Adduktbildung, die in entgegengesetzter Richtung verlaufen, durch sterische Abstoßung zwischen den am N-Atom gebundenen Atomen und Gruppen begründet sind^[*].

Die Berücksichtigung der sterischen Abstoßung zwischen den an das Acceptoratom Al gebundenen Liganden führt zur Voraussage, daß bei einer Adduktbildung Al-Y-Bindungen verlängert und Y-Al-Y-Winkel verkleinert werden sollten. Am Acceptoratom wirken VSEPR und sterische Wechselwirkungen in die gleiche, am Donoratom in entgegengesetzte Richtung. Bei kleinen Donoratomen (N oder O) können die sterischen Faktoren überwiegen.

Nach Gutmanns Regeln über die Variation von Bindungslängen^[4] sollte die Adduktbildung stets eine Verlängerung der Bindungen sowohl zum Donor- als auch zum Acceptoratom bewirken. Diese Regel scheint für Bindungen zum Acceptoratom allgemein gültig zu sein, wird aber für Bindungen zum Donoratom verletzt, wenn Me_3P und Me_3As

[*] Dieses unterschiedliche Verhalten von N und P findet sich auch in Tetraalkylammonium- und -phosphonium-Ionen: Die mittlere N-C-Bindungslänge in $[\text{Me}_4\text{N}]^+ \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ beträgt $1.499(2)$ Å [50], 0.04 , Å mehr als in freiem Me_3N , während die mittlere P-C-Bindungslänge in $[\text{Me}_3\text{P}]^+ [\text{Cu}_2\text{Cl}_5]^-$ mit $1.779(3)$ Å [51] 0.06 , Å kürzer als in Me_3P ist. Der Mittelwert aus 319 N-C*-Bindungslängen ($\text{C}^* = \text{sp}^3\text{-C-Atom mit ausschließlich C- und H-Substituenten}$) in Ammonium-Ionen des Typs NC_3^{4+} beträgt 1.510 Å, 0.04 , Å mehr als der Mittelwert aus 1042 N-C-Bindungslängen in Aminen vom Typ NC_3^+ , während der Mittelwert aus 35 P-C*-Bindungslängen in C_3PC^* -Phosphonium-Ionen 1.800 Å ist, 0.04 , Å kleiner als der Mittelwert aus 23 Bindungslängen in C_2PC^* -Phosphanen [52].

Addukte mit Boranen oder Alanen bilden. Vermutlich ist sie auch in anderen Fällen nicht erfüllt, in denen das Donoratom groß genug ist, um sterische Wechselwirkungen zwischen den Substituenten bedeutungslos werden zu lassen.

5. 2:1-Amin-Alan-Komplexe

$\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{AlH}_3$ und $\text{Me}_2\text{HN} \rightarrow \text{AlCl}_3$ können jeweils ein zweites Donormolekül addieren. Das Al-Atom ist dann trigonal-bipyramidal koordiniert mit den Donoratomen in axialen Positionen, wie aufgrund des VSEPR-Modells unter der zusätzlichen Annahme NBP > ABP zu erwarten war.

In den 2:1-Addukten (Abb. 3) sind die Al-N-Abstände als Zeichen der Sättigung des Acceptors wesentlich größer als in

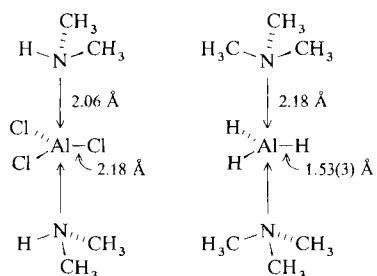


Abb. 3. Durch Röntgenbeugung (Al-N-Bindung) [54] und Gasphasenelektronenbeugung (Al-H-Bindung) [55] ermittelte Strukturparameter von $(\text{Me}_3\text{N})_2\text{AlH}_3$ und $(\text{Me}_2\text{HN})_2\text{AlCl}_3$ [53].

den 1:1-Addukten: um ca. 0.10 Å bei $(\text{Me}_2\text{HN})_2\text{AlCl}_3$ [53] verglichen mit $\text{Me}_3\text{NAlCl}_3$ [38] (Abb. 2) und um ca. 0.12 Å bei $(\text{Me}_3\text{N})_2\text{AlH}_3$ [54, 55] verglichen mit dem 1:1-Addukt. Die Al-N-Bindungen sind in $(\text{Me}_2\text{HN})_2\text{AlCl}_3$ ca. 0.12 Å kürzer als in $(\text{Me}_3\text{N})_2\text{AlH}_3$, ein weiteres Indiz dafür, daß AlCl_3 ein besserer Acceptor ist als AlH_3 . Die Al-N-Bindungslängen in den 1:1-Addukten legen nahe, daß AlMe_3 ein schlechterer Acceptor ist als AlH_3 ; in der Tat addiert $\text{Me}_3\text{NAlMe}_3$ kein weiteres Basenmolekül. 2:1-Addukte sind wohl gleich empfindlich für induktive Effekte wie 1:1-Addukte.

Sowohl VSEPR- als auch sterische Überlegungen führen zu dem Schluß, daß kovalente Al-Y-Bindungen bei Addition eines zweiten Donormoleküls noch weiter verlängert werden sollten; tatsächlich ist die Al-Cl-Bindung in $(\text{Me}_2\text{HN})_2\text{AlCl}_3$ 2.180(1) Å [53] in $\text{Me}_3\text{NAlCl}_3$ dagegen 2.121(4) Å [48] lang.

Beobachtungen, die auf die Existenz von 2:1-Amin-Boran-Addukten hinweisen, sind uns nicht bekannt.

6. Einige Addukte von Beryllium, Magnesium, Zink und Quecksilber

Chinuclidin bildet sowohl mit Dimethylberyllium als auch mit Dimethylmagnesium 2:1-Addukte. Die durch Röntgenstrukturanalyse [56, 57] bestimmte Koordination der Metallatome zeigt Abbildung 4^[*]. Die wichtigsten Strukturmerkmale sind in Einklang mit den bereits erläuterten Prinzipien: BeMe_2 ist in der Gasphase linear mit $R_{\text{Be}-\text{C}} = 1.70$ Å [58], die Koordination von zwei Donoratomen vermindert den C-Be-C-Winkel auf 118° und dehnt die Be-C-Bindung auf

1.83 Å. In monomerem, basenfreiem Bis(neopentyl)magnesium ist der C-Mg-C-Winkel 180° und $R_{\text{Mg}-\text{C}} = 2.13$ Å [59]; im MgMe_2 -Addukt sind diese Werte 129° und 2.19 Å.

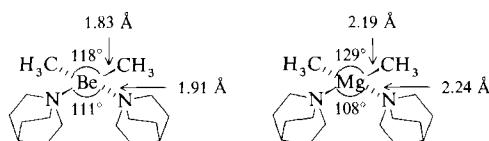
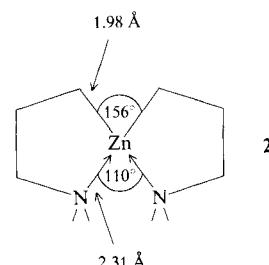


Abb. 4. Strukturparameter der 2:1-Addukte von Chinuclidin an BeMe_2 und MgMe_2 [56, 57].

In jedem der Komplexe ist das Metallatom von zwei NBPs und zwei ABPs verzerrt-tetraedrisch umgeben. Obwohl die dativ gebundenen Chinuclidinliganden sperriger sind als die normal gebundenen Methylgruppen, sind die C-M-C-Winkel in Einklang mit dem Postulat NBP > ABP beträchtlich größer als die N-M-N-Winkel.

Die Enthalpie der Wechselwirkung zwischen 2,2'-Bipyridin und Dimethylzink in Toluol beträgt 17.6 kcal mol⁻¹ [60]. Da 2,2'-Bipyridin vermutlich als zweizähniger Ligand wirkt, entspricht dies einer mittleren Dissoziationsenthalpie der Zn-N-Bindung von 9 kcal mol⁻¹. Die Zn-N-Bindungen im Amid $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ gelten als Einfachbindungen mit vernachlässigbaren π -Anteilen [61]. Ihre Bindungsenergie liegt bei 49 kcal mol⁻¹ [62], d. h. die kovalente Zn-N-Bindung scheint vier bis fünf mal so stark wie die dative Bindung zu sein.

Uns ist keine Struktur eines einfachen Addukts aus einer Dialkylzinkverbindung und einem N-Donor bekannt, aber die Struktur von $\text{Zn}[(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]_2$ 2 wurde mit zwei



Methoden, der Röntgen- und der Gasphasenelektronenbeugung, bestimmt [63]. Die Zn-C-Bindungen sind ungefähr 0.05 Å länger als in Dipropylzink [64], die dativen Zn-N-Bindungen sind ca. 0.50 Å länger als die kovalenten Zn-N-Bindungen in $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [61]. Die Schwäche der Donor-Acceptor-Wechselwirkung zeigt sich auch im großen C-Zn-C-Winkel und in der großen Zn-N-Schwingungsamplitude $\bar{l} = 0.17(3)$ Å (Gasphasenelektronenbeugung, Wurzel des mittleren Auslenkungsquadrats), die zweimal so groß ist wie die der Zn-C-Bindung. Die Donor-Acceptor-Bindung scheint im Festkörper ca. 0.08 Å kürzer als in der Gasphase zu sein.

Die Struktur des 2:1-Komplexes aus Pyridin und ZnCl_2 [65] zeigt Abbildung 5 links. Die Zn-N-Bindung

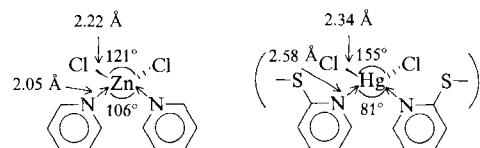


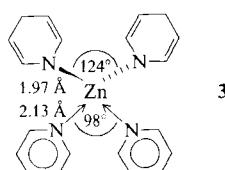
Abb. 5. Strukturparameter von $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ py}$ [65] und $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Bis}(2\text{-pyridyl})\text{disulfid}$ [67] im Kristall.

[*] Im folgenden geben wir Standardabweichungen unter 0.01 Å oder 1° nicht mehr an.

ist ca. 0.25 Å länger als die kovalente Bindung in $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, aber 0.25 Å kürzer als die Zn-N-Bindung in 2; letzteres ist vermutlich auf einen induktiven Effekt zurückzuführen. Die Zn-Cl-Bindung ist 0.15 Å länger als in gasförmigem, monomerem ZnCl_2 ^[66].

Abbildung 5 zeigt ferner die Koordinationssphäre des Quecksilberatoms in dem verwandten Addukt aus Bis(2-pyridyl)-disulfid und HgCl_2 in der festen Phase^[67]. Quecksilberverbindungen sind bekanntlich schlechtere Aczeptoren als ihre Zinkanaloga. Die Schwäche der Wechselwirkung wird an der langen Hg-N-Bindung, über 0.50 Å länger als die kovalente Hg-N-Bindung im Amid $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[68], und dem großen Cl-Hg-Cl-Winkel deutlich. Die Bindungswinkel am Hg-Atom liegen in einem Bereich, der eher eine Beschreibung des Hg-Atoms als sp-hybridisiert mit Elektronendonation in reine p-Orbitale denn eine Beschreibung als sp³-hybridisiert stützt. Die Hg-Cl-Bindung ist 0.09 Å länger als in gasförmigem, monomerem HgCl_2 ^[69].

Das wohl interessanteste Zn-N-Addukt ist Bis(1,4-dihydropyridin-1-yl)-bis(pyridin)zink 3, das aus ZnH_2 und vier



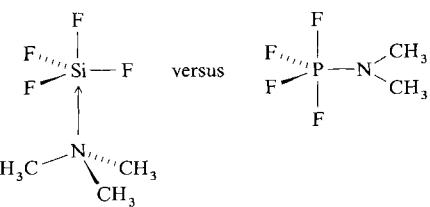
Äquivalenten Pyridin entsteht^[70, 71]. In diesem Komplex sehen wir erstmals den Unterschied zwischen kovalenten und dативных Bindungen zwischen ein und demselben Atopaaar in *einem* Molekül.

Die kovalenten Zn-N-Bindungen sind ungefähr 0.15 Å länger als in $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$. Diese Verlängerung entspricht der Verlängerung der Zn-Cl-Bindungen in ZnCl_2 bei Koordination von zwei Pyridinmolekülen. Die kovalenten Zn-N-Bindungen in 3 sind dennoch 0.16 Å kürzer als die dативных. Die Raumerfüllung der vier Liganden ist praktisch gleich, und, wie aus VSEPR-Betrachtungen zu erwarten, ist der durch die kovalenten Zn-N-Bindungen aufgespannte Winkel erheblich größer als der durch die dативных aufgespannte.

7. Einige Addukte von Silicium

Die 1:1-Addukte aus SiF_4 und den Aminen $\text{Me}_n\text{H}_{3-n}\text{N}$ ($n = 0-3$) sind IR-spektroskopisch in Argon-Matrizes untersucht worden^[72, 73]. In ihnen ist Silicium trigonal-bipyramidal mit dem Aminmolekül in axialer Position koordiniert. Ein Strukturchemiker kommentierte^[74]: „This conclusion is remarkable. Of the huge range of fivecoordinate derivatives known of P and S, all examples with only monodentate groups have the axial sites occupied by the most electronegative ligand...“. Mit anderen Worten: Weshalb besetzt das N-Atom in Me_3NSiF_4 eine axiale Position, während das N-Atom in Me_2NPF_4 ^[75] äquatorial steht (Schema 1)?

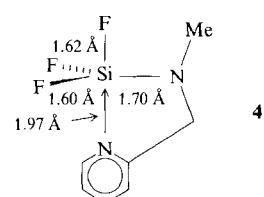
Nach unseren Vorstellungen löst sich der Widerspruch, wenn man zwischen normal (F, Me_2N) und dative gebundenen Liganden (Me_3N) unterscheidet. Mit dieser Unterschei-



Schema 1. Strukturen von Me_3NSiF_4 und Me_2NPF_4 .

dung führen VSEPR-Betrachtungen in Verbindung mit dem Postulat NBP > ABP in beiden Fällen zu den tatsächlich beobachteten Strukturen.

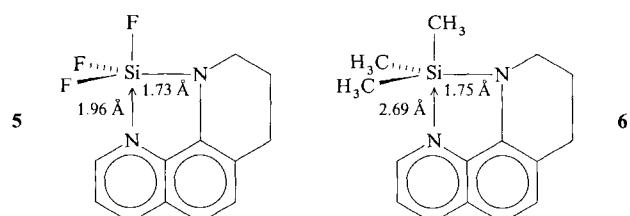
Im Kristall ist das Si-Atom von 2-[{Methyl(trifluorosilyl)amino}-methyl]pyridin 4 trigonal-bipyramidal koordi-



nier^[76]. Zwei F-Atome und das kovalent gebundene Amid-N-Atom nehmen die äquatorialen Positionen ein, axial stehen das dritte F- und das dative gebundene Pyridin-N-Atom. Die Si-F_{eq}- und Si-F_{ax}-Abstände sind sehr ähnlich. Der äquatoriale Si-N-Abstand hat einen für eine kovalente Si-N-Bindung normalen Wert, der dative axiale Si-N-Abstand ist 0.27 Å größer.

¹⁹F-NMR-Spektren von 4 zeigen bei Raumtemperatur in Lösung einen schnellen Austausch zwischen axialen und äquatorialen F-Atomen an^[76]. Es gibt Hinweise, daß dieser Austausch über die Dissoziation der dативных Si-N-Bindung, die Rotation der SiF_3 -Gruppe und die Rekoordination des Pyridin-N-Atoms verläuft. Die durch Linienformanalyse ermittelte Aktivierungsenergie (13.2(9) kcal mol⁻¹)^[76] stellt dann die Summe aus Si-N-Bindungsdissoziationsenthalpie und Rotationsbarriere der SiF_3 -Gruppe im nichtkoordinierten Intermediat dar.

Der Vergleich der röntgenographisch bestimmten Längen der axialen N-Si-Bindungen in den verwandten Verbindungen 5^[77] und 6^[78] zeigt, daß die dативных Si-N-Bindungen



gegen induktive Effekte noch empfindlicher sind als Al-N- und B-N-Bindungen: Der Ersatz der drei F-Atome am Si durch drei Methylgruppen verlängert die dative Si-N-Bindung um 0.73 Å!

Die Länge der kovalenten Si-N-Bindung scheint beim Übergang von 5 nach 6 um 0.02 Å zuzunehmen, die Meßungsgenauigkeiten summieren sich aber so, daß es unsicher ist, ob diese Differenz real ist. Eine genauere Abschätzung der Aus-

wirkungen, die der Ersatz von drei F-Atomen durch drei Methylgruppen auf derartige Bindungslängen hat, ermöglicht der Vergleich der Si-F-Bindungen in SiF_4 ^[79] und Me_3SiF ^[80] und der Si-C-Bindungen in MeSiF_3 ^[80] und Me_4Si ^[81]. In beiden Fällen nehmen die Bindungslängen um 0.05 Å zu. Der Unterschied zwischen den dativen Si-N-Bindungen in **5** und **6** ist also um über eine Zehnerpotenz größer als der für kovalente Bindungen zu erwartende.

8. Einflüsse des Donoratoms und der Nettoladung

8.1. Vergleich der Donoratome

Trimethylaluminium bildet mit einer Vielzahl von Elektronendonoren D stabile Komplexe. Einige Al-D-Bindungslängen und Gasphasendissoziationsenthalpien [Gl. (a)] sind in Tabelle 3 aufgelistet.

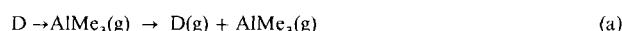


Tabelle 3. Al-D-Bindungslängen und Gasphasendissoziationsenthalpien einiger Komplexe von AlMe_3 mit Elektronendonoren D.

Donor D	R [Å]	ΔH_{dis}^0 [kcal mol ⁻¹]
Me_3N [37]	2.10	31
Me_3P [17, 18]	2.53(4)	23
Me_2O [17, 82]	2.01(2)	22
Me_2S [83, 84]	2.55(2)	18
Me_2Se [85]	—	16

Komplexe von Alkylfluoriden und -chloriden mit Me_3Al konnten bisher nicht isoliert werden; die Donor-Acceptor-Wechselwirkung ist offensichtlich nicht stark genug, um die zur Dissoziation von Me_6Al_2 nötige Enthalpie (10 kcal mol⁻¹^[83]) zu kompensieren. Es sei aber erwähnt, daß Et_3SiF mit AlEt_3 einen stabilen Komplex bildet^[86], d. h. die zum Aufbrechen der dativen Al-F-Bindung erforderliche Enthalpie ist offensichtlich größer als der Enthalpiegewinn (9 kcal mol⁻¹^[87]) bei der Dimerisierung von Et_3Al .

BH_3 bildet nur dann Komplexe mit Elektronendonoren, wenn die Donor-Acceptor-Wechselwirkungen stark genug sind, um die Diboran-Dissoziationsenthalpie zu kompensieren. Für BF_3 , das monomer ist, existieren keine solchen Einschränkungen. Für seine Komplexe mit Me_3N , Me_3P , Me_2O und Me_2S sind die Gasphasendissoziationsenthalpien verfügbar, und die Strukturen der N- und O-Addukte wurden durch Gasphasenelektronenbeugung bestimmt (Tabelle 4).

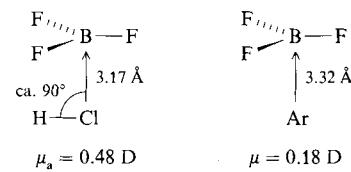
Tabelle 4. B-D-Bindungslängen und Gasphasendissoziationsenthalpien einiger Komplexe von BF_3 mit Elektronendonoren.

Donor D	R [Å]	ΔH_{dis}^0 [kcal mol ⁻¹]
Me_3N [88, 89]	1.67	27
Me_3P [92]	—	19
Me_2O [90, 91]	1.75(2)	13
Me_2S [93]	—	4

Die Enthalpie ΔH_r^0 der Reaktion (b) ist die Summe aus der Sublimations- und der Dissoziationsenthalpie. Die experi-

mentellen Werte sind^[94] 45 kcal mol⁻¹ für D = Me_3P und 20 kcal mol⁻¹ für D = Me_3As . Subtrahiert man von dem Wert für Me_3P die Dissoziationsenthalpie von Me_3PBF_3 , ergibt sich eine Sublimationsenthalpie des Addukts von 26 kcal mol⁻¹. Da zu erwarten ist, daß die Sublimationsenthalpie von Me_3AsBF_3 größer ist als die des P-Analogons, folgt aus dem Wert $\Delta H_r^0 = 20$ kcal mol⁻¹ für Me_3As , daß die Dissoziationsenthalpie des As-Addukts negativ ist (kleiner – 6 kcal mol⁻¹). Hier genügen offenbar zwischenmolekulare Kräfte im Kristall, um eine in der Gasphase abstoßende Donor-Acceptor-Wechselwirkung zu kompensieren.

Die Strukturen der Addukte HCIBF_3 ^[95] und ArBF_3 ^[96] wurden durch Mikrowellenspektroskopie aufgeklärt (Schema 2). Diese Spezies werden gewöhnlich als van-der-Waals-



Schema 2. Strukturparameter von HCIBF_3 und ArBF_3 .

Komplexe angesehen, können aber auch als schwache Donor-Acceptor-Addukte beschrieben werden. Der Vergleich der B-Ar- und B-Cl-Bindungslängen sowie der Vergleich des Dipolmoments von ArBF_3 mit der Dipolmomentkomponente μ_a in Richtung der B-Cl-Bindung von HCIBF_3 zeigen, daß Ar der schwächere Donor ist. HCl und Ar sind isoelektronisch, auf dem Papier kann HCl aus Ar durch Herausziehen eines Protons aus dem Kern gebildet werden. Man mag sich nun fragen, welche Auswirkungen auf die Donor-Acceptor-Wechselwirkung die vollständige Entfernung des Protons hätte, bei der $[\text{ClBF}_3]^\ominus$ übrigbliebe. Wir werden uns solchen Spezies in Abschnitt 8.3 zuwenden.

Wir haben bereits ausgeführt, daß die stärksten dativen Bindungen zu einem gegebenen Hauptgruppenacceptor von N-Donoren eingegangen werden. Beginnend mit Gruppe-15-Elementen scheint die Stärke der Donor-Acceptor-Bindung mit steigender Gruppennummer des Donoratoms abzunehmen. Bei B- und Al-Acceptoren nimmt die Stärke der Wechselwirkung mit zunehmender Hauptquantenzahl der Valenzelektronen des Donoratoms monoton ab, aber dies scheint nicht für alle Acceptor zu gelten.

8.2. Kationische Komplexe

Da die Einführung elektronenziehender Substituenten am Acceptoratom häufig eine signifikante Zunahme der Dissoziationsenthalpie eines Donor-Acceptor-Addukts bewirkt, ist es kaum überraschend, daß kationische Acceptor stärkere dative Bindungen eingehen als verwandte Neutralmoleküle.

Die Tetramethylverbindungen von Si, Ge und Sn treten mit Elektronendonoren anscheinend nicht in Wechselwirkung. Einführung eines Cl-Atoms an Sn ermöglicht die Bildung eines stabilen 1:1-Addukts mit Pyridin, Dissoziationsenthalpie von $\text{py} \rightarrow \text{Me}_3\text{SnCl}$ 11.0 ± 1.0 kcal mol⁻¹ in Benzol^[97]. Für Me_3SiCl oder Me_3GeCl und Pyridin aber

betrugen die Wechselwirkungsenthalpien maximal -2 kcal mol^{-1} ^[97]. In krassem Gegensatz dazu stehen die Dissoziationsenthalpien der Addukte der Kationen $\text{Me}_3\text{M}^\oplus$ mit dem Donor H_2O , die durch Hochdruckmassenspektrometrie zu $30.1 \pm 1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{M} = \text{Si}$)^[98], $28.6 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{M} = \text{Ge}$)^[99] und $25.7 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{M} = \text{Sn}$)^[100] bestimmt wurden^[*].

Wird $\text{Me}_3\text{M}^\oplus$ aus Me_4M durch Entfernen von Me^\ominus gebildet, so wird in zweierlei Hinsicht eine Koordinationsstelle frei: sterisch, da die Koordinationszahl von vier auf drei herabgesetzt wurde, und elektronisch, da die Elektronenzahl in der Valenzschale von M von acht auf sechs vermindert ist. Gleichzeitig hat die Formalladung des Metallatoms von 0 auf +1 zugenommen.

Me_3Al , Me_3Ga und Me_3In sind isoelektronisch und isoleptisch mit $\text{Me}_3\text{M}^\oplus$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$). Ein Vergleich der Dissoziationsenthalpien jeweils verwandter Addukte (Tabelle 5) zeigt, daß die Einführung einer Ladung von +1 auf

Tabelle 5. Gasphasendissoziationsenthalpien ΔH_{dis}^0 kationischer und neutraler Donor-Acceptor-Addukte.

Donor	Acceptor	$\Delta H_{\text{dis}}^0 [\text{kcal mol}^{-1}]$
H_2O	$\text{Me}_3\text{Si}^\oplus$ [98]	30.1 ± 1.9
MeOH	$\text{Me}_3\text{Si}^\oplus$ [98]	39.2
EtOH	$\text{Me}_3\text{Si}^\oplus$ [98]	42.0
Et_2O	$\text{Me}_3\text{Si}^\oplus$ [98]	44.2
Et_2O	Me_3Al [a]	20.2 ± 0.2
H_2O	$\text{Me}_3\text{Ge}^\oplus$ [99]	28.6 ± 0.5
MeOH	$\text{Me}_3\text{Ge}^\oplus$ [99]	35.0
Et_2O	$\text{Me}_3\text{Ge}^\oplus$ [101]	12.1 ± 0.2
Et_2O	Cl_3Ga [102]	26.6
H_2O	$\text{Me}_3\text{Sn}^\oplus$ [100]	25.7
MeOH	$\text{Me}_3\text{Sn}^\oplus$ [100]	32.6 ± 1.0
NH_3	$\text{Me}_3\text{Sn}^\oplus$ [100]	36.9
MeNH_2	$\text{Me}_3\text{Sn}^\oplus$ [100]	42.1
Me_2NH	$\text{Me}_3\text{Sn}^\oplus$ [100]	44.2
Me_3N	$\text{Me}_3\text{Sn}^\oplus$ [100]	45.6
Me_3N	Me_3In [103]	19.9 ± 0.5

[a] In Hexan [17].

dem Acceptoratom die Dissoziationsenthalpie verdoppelt bis verdreifacht. Vergleicht man die Dissoziationsenthalpien der Addukte $\text{Et}_2\text{O} \rightarrow \text{GaMe}_3$, $\text{Et}_2\text{O} \rightarrow \text{GaCl}_3$ und $[\text{H}(\text{Me})\text{O} \rightarrow \text{GeMe}_3]^\oplus$, so zeigt sich, daß in dieser Reihe die mit der Einführung einer positiven Nettoladung am Acceptor verbundene Stabilisierung doppelt so groß ist wie die Stabilisierung durch Einführung dreier elektronenziehender Cl-Substituenten.

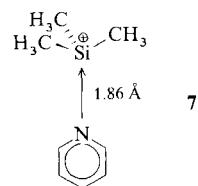
Aus den Dissoziationsenthalpien in Tabelle 5 geht auch hervor, daß der Ersatz eines H-Atoms am Donoratom durch eine stärker elektronenschiebende Methylgruppe in jedem Fall eine Stabilisierung des Addukts bewirkt und daß die erste eingeführte Methylgruppe den stärksten stabilisierenden Effekt hat.

Bevor wir fortfahren, halten wir noch fest, daß die Acceptorstärke der Kationen $\text{Me}_3\text{M}^\oplus$ in der Reihenfolge $\text{Si}^\oplus > \text{Ge}^\oplus > \text{Sn}^\oplus$ abnimmt, während die Reihenfolge für neutrale Moleküle normalerweise $\text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si}$ ist^[97].

Sowohl $\text{Me}_3\text{Si}^\oplus$ als auch $\text{Me}_3\text{Ge}^\oplus$ können in Lösung hergestellt werden^[104, 105]. Die Struktur von 7, dem Addukt

[*] Da es keine Beweise für das Gegenteil gibt, nehmen wir an, daß die energieärmste Spaltung der M-O-Bindung in $[\text{H}_2\text{OMMe}_3]^\oplus$ die Heterolyse zu H_2O und $\text{Me}_3\text{M}^\oplus$ ist, d. h. daß die M-O-Bindung gemäß der Definition in Abschnitt 2 dativ ist.

von $\text{Me}_3\text{Si}^\oplus$ mit Pyridin, wurde durch Röntgenbeugung bestimmt^[106]. Der mittlere Si-C-Abstand unterscheidet sich



nicht wesentlich vom mittleren Si-C-Abstand im neutralen, fünffach koordinierten Komplex 6, aber die dative Si-N-Bindung ist ca. 0.83 Å kürzer. Wieder zeigt sich, daß dative Bindungen für induktive und Ladungseffekte empfindlicher sind als kovalente Bindungen. Es sei vermerkt, daß sogar die sehr kurze dative Bindung in 7 noch 0.11 Å länger ist als die kovalente äquatoriale Si-N-Bindung in 6.

8.3. Anionische Komplexe

Wir widmen unsere Aufmerksamkeit nun Addukten, in denen der Donor ein negativ geladenes, einatomiges Ion ist. Das Anion in $[\text{Me}_4\text{As}][\text{Me}_3\text{GaCl}]$ ist verzerrt tetraedrisch gebaut mit einem mittleren Cl-Ga-C-Winkel von 103° und einem mittleren C-Ga-C-Winkel von 115° ^[107]. Der Mittelwert der Ga-C-Bindungslänge (2.05(2) Å) ist nicht sehr genau bestimmt, die Bindung dürfte aber doch etwa 0.08(2) Å länger als in freiem Me_3Ga ^[108] und 0.05(2) Å länger als im Addukt $\text{Me}_3\text{NGaMe}_3$ ^[109] sein. Der Ga-Cl-Abstand (2.38 Å) ist 0.28 Å größer als die Länge der terminalen Bindung in Ga_2Cl_6 (2.10 Å)^[110], die als Referenz für eine normale Ga-Cl-Einfachbindung dienen kann. Nimmt man an, daß die Elektronenaffinität von Cl größer ist als die von GaMe_3 , so folgt, daß die energieärmste Öffnung der Ga-Cl-Bindung in $[\text{Me}_3\text{GaCl}]^\ominus$ die Heterolyse zu GaMe_3 und Cl^\ominus ist, d. h. daß die Ga-Cl-Bindung gemäß unserer Definition dativ ist: $\text{Ga} \leftarrow \text{Cl}^\ominus$. Im folgenden machen wir von dieser Beschreibung Gebrauch, die gut mit den beobachteten Bindungslängen und -winkeln übereinstimmt.

Abbildung 6 zeigt die mittleren Bindungslängen in den Ionen $[\text{Me}_{4-n}\text{GaCl}_n]^\ominus$ ($n = 1-4$)^[107, 111, 112]. Die beiden Ga-Cl-Bindungslängen in $[\text{Me}_2\text{GaCl}_2]^\ominus$ sind nicht unterscheidbar, der Mittelwert ist 0.10 Å kleiner als die Länge der

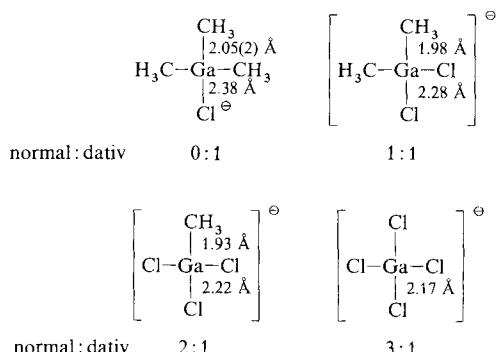
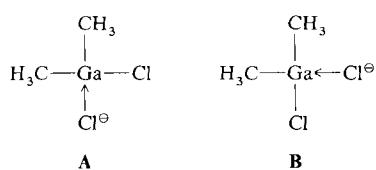


Abb. 6. Mittelwerte der Ga-C- und Ga-Cl-Bindungslängen in den Ionen $[\text{Me}_{4-n}\text{GaCl}_n]^\ominus$ ($n = 1-4$)^[107, 111, 112] aus Röntgenstrukturanalysen der $\text{Me}_4\text{As}^\ominus$ - und $\text{Me}_4\text{Sb}^\ominus$ -Salze und das Verhältnis von normalen zu dativen Anteilen an den Ga-Cl-Bindungen.

Ga-Cl[⊖]-Bindung in [Me₃GaCl][⊖] und 0.18 Å größer als die der terminalen Ga-Cl-Bindung in Ga₂Cl₆^[110]. Die Bindungssituation kann durch die beiden kanonischen Formeln **A** und **B** beschrieben werden, in denen das Ga-Atom jeweils



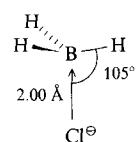
drei kovalente und eine dative Bindung eingeht. Delokalisierung (Resonanz) würde gleichgroße dative (Ga ← Cl[⊖]) und normale Anteile (Ga – Cl) für jede der Ga-Cl-Bindungen im realen Ion liefern. Tatsächlich entsprechen die beobachteten Ga-Cl-Abstände in guter Näherung dem Mittelwert aus den Längen dativer und normaler Ga-Cl-Bindungen [(2.10 Å + 2.38 Å)/2 = 2.24 Å], so daß die Ga-Cl-Bindungen als Mischform aus rein normaler und rein dative Bindung beschrieben werden können. Dies ist konsistent mit dem erwarteten Fragmentierungsverhalten des Ions: Die erste Ga-Cl-Bindung sollte heterolytisch zu Me₂GaCl und Cl[⊖] gespalten werden, die Spaltung der zweiten sollte Me₂Ga und Cl liefern.

Ähnlich können die Bindungen in [MeGaCl₃][⊖] unter Verwendung dreier kanonischer Formeln, die jeweils drei normale Ga-C- oder Ga-Cl-Bindungen und eine dative Bindung (Ga ← Cl[⊖]) aufweisen, diskutiert werden. Delokalisierung liefert normale und dative Anteile an den Bindungen im Verhältnis 2:1, und die Ga-Cl-Bindungslänge im realen Ion kann zu 2.19 Å abgeschätzt werden [= (2 × 2.10 Å + 2.38 Å)/3]; der experimentelle Wert ist 2.22 Å.

Die Ga-Cl-Bindungen in [GaCl₄][⊖] schließlich können mit normalen und dativen Anteilen im Verhältnis 3:1 beschrieben werden; die Abschätzung der Bindungslänge nach (3 × 2.10 Å + 2.38 Å)/4 = 2.17 Å ergibt den beobachteten Wert.

Alles in allem meinen wir, daß die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Ga-Cl-Bindungslängen so gut ist, wie man es sich für ein lineares Zweiparamettermo dell nur wünschen kann. Wären als Standardbindungslängen $R_{\text{Ga}-\text{Cl}} = 2.12$ und $R_{\text{Ga} \leftarrow \text{Cl}^{\ominus}} = 2.40$ Å eingesetzt worden, wären die vier Bindungslängen in Abbildung 6 und die Länge der terminalen Bindungen in Ga₂Cl₆ mit Abweichungen von maximal 0.02 Å vorausgesagt worden.

Die Struktur von [Ph₃PNPPh₃][ClBH₃] im Kristall ist vor wenigen Jahren durch Röntgen- und Neutronenbeugung bestimmt worden^[113] (Schema 3). Das [ClBH₃][⊖]-Ion ist



Schema 3. Strukturparameter von [ClBH₃][⊖].

pyramidal mit Mittelwerten der B-H-Bindungslängen von 1.20 Å und der Cl-B-H-Winkel von 105°. Die Autoren bemerken dazu: „The observed bonding parameters are quite normal, except that the B-Cl distance on the anion is

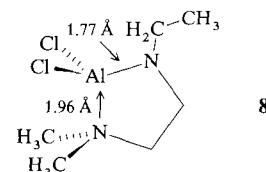
anomalously long“ und setzen hinzu, dies „can be ascribed to incorporation of approximately 19% [B₂H₇][−] into the [ClBH₃][−] site“.

Wir meinen, daß die beobachtete Bindungslänge von 2.00 Å gut zu einer dативной Bindung von Cl[⊖] an B paßt: Der Unterschied von 0.38 Å zwischen der дативной Ga-Cl-Bindung in [Me₃GaCl][⊖] und der B-Cl-Bindung in [ClBH₃][⊖] stimmt mit der Differenz der Bindungsradien von Ga und B überein. SCF-MO-Rechnungen an [ClBH₃][⊖] mit einem 6-31G*-Basissatz ergeben eine optimierte Struktur nahe der experimentellen und eine Bindungsenergie bezüglich BH₃ und Cl[⊖] von 19.9 kcal mol^{−1}^[114]. Im Komplex HCl → BF₃ (siehe Abschnitt 8.1) betrug die B-Cl-Bindungslänge 3.17 Å; wie zu erwarten, ist Cl[⊖] ein besserer Elektronendonator als HCl.

Die kovalente B-Cl-Bindung in BCl₃ hat eine Länge von 1.74 Å^[115]. Das [BCl₄][⊖]-Ion in [NS₂Cl₂][BCl₄] ist leicht verzerrt tetraedrisch gebaut mit allen B-Cl-Bindungslängen nahe dem Mittelwert von 1.84 Å^[116]. Da B wie Ga drei kovalente Bindungen zu Cl und eine dative mit Cl[⊖] bilden kann, liefert die Delokalisierung kovalente und dative Anteile an den Bindungen im Verhältnis 3:1. Die gemäß (3 × 1.74 Å + 2.00 Å)/4 zu 1.83 Å ermittelte Bindungslänge stimmt mit der tatsächlich gefundenen überein.

9. Die Längen kovalenter Al-N-, Al-O- und B-N-Bindungen

Die Längen der beiden Al-N-Bindungen in **8** unterscheiden sich um 0.19 Å^[117]. Die längere Bindung, die zwischen Al und dem vierfach koordinierten N-Atom, hat dieselbe Länge wie die Al-N-Bindung in Me₃N → AlCl₃ und ist als dative Bindung zu beschreiben. Über die kürzere Bindung,



die zwischen Al und dem dreifach koordinierten N-Atom, schreiben die Autoren: „It has previously been suggested that aluminium-nitrogen bonds that fall at about 1.78 Å are in effect double bonds, with dative nitrogen lone pair to aluminium 3d π-donation...“. Da die mit der modifizierten Schomaker-Stevenson(MSS)-Regel (c)^[118]

$$R(A - B) = r_A + r_B - 0.085 |\chi_A - \chi_B|^{5^{1.4}} \quad (c)$$

berechnete Al-N-Bindungslänge 1.77 Å ist, schlagen wir vor, die kürzere Al-N-Bindung als kovalente Einfachbindung zu beschreiben.

Das Trisamid Al[N(SiMe₃)₂]₃ ist monomer mit trigonal-planarer Konfiguration an Al und $R_{\text{Al}-\text{N}} = 1.78(2)$ Å^[119]. In dieser Spezies, in der Al dreifach koordiniert ist, können die Al-N-Bindungen durch dative π-Bindungen verkürzt sein. Der Vergleich mit der für **8** angegebenen Bindungslänge zeigt, daß der Effekt nur gering ist.

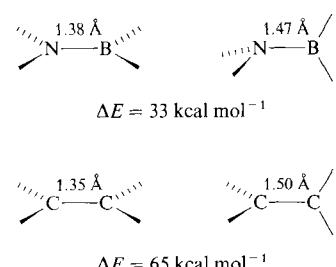
Aluminiumtrisisopropoxid Al(O*i*Pr)₃ ist in der festen Phase tetramer^[120]. Ein zentrales Al-Atom ist mit drei terminalen Al-Atomen jeweils über zwei Alkoxidbrücken ver-

bunden. Jedes terminale Al-Atom ist von zwei verbrückenden und zwei terminalen Isopropoxidgruppen umgeben. Der Wert für die terminalen Al-O-Bindungen (1.71 Å) stimmt gut mit dem für eine kovalente Bindung nach der MSS-Regel^[118] zu 1.72 Å berechneten überein. Diese kovalente Bindung ist 0.30 Å kürzer als die dative Al-O-Bindung in $\text{Me}_2\text{O} \rightarrow \text{AlMe}_3$.

Die Struktur des monomeren Aminoborans H_2NBH_2 , das durch Pyrolyse von Diboran und Ammoniak bei 500 °C erzeugt werden kann, wurde durch Mikrowellenspektroskopie bestimmt^[1121]. Das Molekül hat eine planare, ethenartige Struktur mit einer B-N-Bindungslänge von 1.391(2) Å. Diese Bindung kann mit partiellem Doppelbindungscharakter beschrieben werden, d. h. als eine kovalente σ -Bindung, ergänzt durch eine dative π -Bindung. Welche Auswirkungen hat die π -Bindung auf die Bindungslänge? Der Autor einer neueren Übersicht^[1122] unterzog die Längen der (dativen) Bindungen in Amin-Boranen einer eingehenden Prüfung und gab als Referenzwert für eine (kovalente) B-N-Einfachbindung 1.58 Å an. Dieser Wert würde bedeuten, daß die dative π -Bindung in H_2NBH_2 den B-N-Abstand um 0.19 Å verringerte, was der Differenz zwischen C-C-Einfach- und -Doppelbindungslänge sehr nahekäme.

Wenn als Erwartungswert für die kovalente Einfachbindung in H_2NBH_2 die Länge der dativen Bindung in einem Amin-Boran dienen soll, wäre es logisch, die B-N-Bindungslänge in H_3NBH_3 (1.66 Å)^[11] heranziehen. Mit diesem Wert ergibt sich, daß die dative π -Bindung in H_2NBH_2 die B-N-Bindung um 0.27 Å verkürzt; das ist wesentlich mehr als die Differenz zwischen C-C-Einfach- und -Doppelbindungslänge.

Die Bindung in H_2NBH_2 wurde mit ab-initio-MO-Rechnungen in einer Doppelzeta-Basis untersucht (Schema 4)^[1123]. Die vollständige Strukturoptimierung ergab in guter



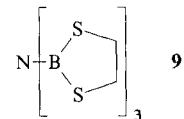
Schema 4. Für planares und orthogonales H_2NBH_2 und C_2H_4 berechnete Strukturparameter.

Übereinstimmung mit dem Experiment eine B-N-Gleichgewichtsbindungslänge von 1.378 Å. Wird die π -Bindung durch Drehen des BH_2 -Fragments um 90° (orthogonale Form) aufgehoben, so nimmt die B-N-Bindungslänge auf 1.469 Å zu, und die Konfiguration am N-Atom wird pyramidal. Die Energie dieser relaxierten orthogonalen Struktur liegt 33.3 kcal mol⁻¹ über der der planaren Gleichgewichtsstruktur. Diese Energiedifferenz erscheint vernünftig, wenn man sie mit der Barriere für die interne Rotation in Me_2NBMePh vergleicht, die durch Linienformanalyse aus den ¹H-NMR-Spektren zu 26.3 kcal mol⁻¹ bestimmt wurde^[124].

MCSCF-Rechnungen für die planaren und orthogonalen Formen von Ethen^[125] (Schema 4) ergeben in guter Über-

einstimmung mit experimentellen Werten eine π -Bindungsenergie von 65 kcal mol⁻¹. Damit scheint die π -Bindungsenergie der dativen Bindung in H_2NBH_2 ca. die Hälfte der π -Bindungsenergie der kovalenten Bindung in Ethen zu betragen. Der C-C-Abstand in der orthogonalen Form von Ethen ist der für eine Einfachbindung zwischen zwei sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen erwartete.

Im Trisborylamin **9** ist einer der drei $(\text{RS})_2\text{B}$ -Ringe vermutlich aus sterischen Gründen stark gegen die B_3N -Ebene



verdrillt^[126]. Die entsprechende B-N-Bindung ist in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert 1.47 Å lang. Im folgenden verwenden wir diesen Wert als Standardwert für die Länge einer kovalenten B-N-Einfachbindung. Mit ihm folgt, daß die π -Bindung die B-N-Bindung in H_2NBH_2 um ca. 0.07 Å oder ein Drittel der Differenz zwischen C-C-Einfach- und -Doppelbindungslänge verkürzt.

Mit zunehmender Zahl der an denselben π -Acceptor (B) koordinierten π -Donoren (Amidogruppen) sind Sättigungseffekte zu erwarten. In der Tat beträgt die B-N-Bindungslänge in $\text{B}(\text{NHMe})_3$ 1.432(2) Å^[127, 128].

Hexagonales Bornitrid (α -BN) hat eine graphitartige Struktur mit parallelen, planaren BN-Schichten^[129]. Sämtliche B- und N-Atome sind trigonal-planar koordiniert, die B-N-Bindung ist 1.446 Å lang, und der Abstand zwischen den Schichten beträgt 3.30 Å, in Graphit ist er 3.35 Å. Die B-N-Bindungen sind wenig, aber signifikant länger als in $\text{B}(\text{NHMe})_3$, vielleicht weil jedes N-Atom nicht an nur einen, sondern an drei π -Aczeptoren gebunden ist. Dazu *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*^[129]: „Die Natur der B-N-Bindung ist umstritten. Einerseits ähnelt die BN-Struktur weitgehend der Graphitstruktur, die Bindungslängen C–C und B–N sind nur wenig voneinander verschieden, und die zwischenatomaren Kräfte beider Substanzen liegen in der gleichen Größenordnung.“ „Die B-N-Bindungslänge in der Schichtebene beträgt 1.446 Å und ist damit sehr viel kürzer als die Summe der kovalenten Radien bei Einfachbindung (1.57 Å)“. „Es liegt also nahe, für BN eine Resonanzstruktur wie in Graphit anzunehmen. Andererseits weichen gewisse Eigenschaften des BN stark von denen des Graphits ab. So hat BN eine geringe elektrische Leitfähigkeit, ist farblos, und seine diamagnetische Suszeptibilität ist gering, während die des Graphits abnorm groß ist. Diese Eigenschaften des BN lassen sich durch das Vorhandensein von Einfachbindungen erklären.“

Tatsächlich liegt die B-N-Bindungslänge in α -BN nahe unserem Wert für die Länge einer kovalenten Einfachbindung: 1.45 Å gegenüber 1.47 Å; der scheinbare Widerspruch aus obigem Zitat ist damit aufgehoben.

Die Stärke einer kovalenten B-N-Einfachbindung kann grob abgeschätzt werden, wenn man die Atomisierungsenergie von hexagonalem Bornitrid (bei 25 °C) berechnet [Gl.(d)]^[130] und annimmt, die Atomisierungsenergie sei

$$\Delta E_{\text{at}}^0(\text{BN,hex}) = \Delta H_f^0(\text{B,g}) + \Delta H_f^0(\text{N,g}) - \Delta H_f^0(\text{BN,hex}) - 2RT = 307.3 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (\text{d})$$

gleich der zur Öffnung dreier σ - und einer π -Bindung aufzubringenden Energie [Gl.(e)]. Mit $E_n(\text{BN}) = 33 \text{ kcal mol}^{-1}$

$$\Delta E_{\text{at}}^0(\text{BN,hex}) = 3E(\text{B}-\text{N}) + E_{\pi}(\text{BN}) \quad (\text{e})$$

ergibt sich eine mittlere B-N-Einfachbindungsenergie $E(\text{B}-\text{N})$ von 91 kcal mol^{-1} . Eine unabhängige, ähnlich grobe Überschlagsrechnung mit der Atomisierungsenergie von kubischem Bornitrid (β -BN) liefert $E(\text{B}-\text{N}) = 92 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[*].

Beide Werte sind Obergrenzen, „Delokalisierungs“ oder „Resonanzenergien“ sind nicht berücksichtigt worden. Wir halten $E(\text{B}-\text{N}) = 88 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ für einen realistischeren Wert. Jedenfalls ist kaum zu bezweifeln, daß kovalente B-N-Bindungen gleich stark oder sogar stärker als kovalente C-C-Bindungen sind (die aus der Atomisierungsenergie von Diamant bestimmte mittlere C-C-Bindungsenergie liegt bei 85 kcal mol^{-1}). In Tabelle 6 sind noch einmal die Charakteristika kovalenter und dativer B-N-Bindungen gegenübergestellt.

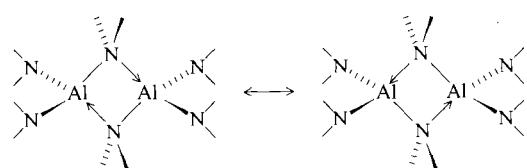
Tabelle 6. Vergleich kovalenter und dativer B-N-Bindungen.

	kovalent [a]	dativ [b]
$E \text{ [kcal mol}^{-1}]$	88 ± 2	31
$R \text{ [\AA]}$	1.47 ± 1	1.66

[a] Aus Vergleichsdaten abgeleitet. [b] An $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$ bestimmt.

10. Einige polynukleare AlN-Verbindungen

Das Trisamid $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ ist in der festen Phase dimer^[132]. Jedes Al-Atom ist von zwei verbrückenden und zwei terminalen NMe_2 -Gruppen umgeben (Schema 5). Die



Schema 5. Kanonische Strukturen von $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$.

terminalen Al-N-Bindungen haben eine Länge von 1.81 \AA und können als kovalente Einfachbindungen beschrieben werden. Die Al-N-Brückenbindungen sind 1.97 \AA lang und können als zu gleichen Teilen aus kovalenten und dativen Anteilen bestehend beschrieben werden.

Die Bindungsindices von $[\text{Al}(\text{NH}_2)_3]_2$ und ähnlichen Verbindungen auf der Grundlage von MO-Rechnungen sind kürzlich publiziert worden^[133]. Die Autoren stellen fest, daß der Bindungsindex der terminalen Al-N-Bindungen annä-

[*] Kubisches BN hat eine diamantartige Struktur, jedes B-Atom ist an vier N-Atome gebunden, Bindungslänge 1.56 \AA . Die Enthalpie der Umwandlung von hexagonalem in kubisches BN beträgt $0.84 \text{ kcal mol}^{-1}$ [131], und für die Atomisierungsenergie gilt $\Delta E_{\text{at}}^0(\text{BN,cub}) = \Delta E_{\text{at}}^0(\text{BN,hex}) - 0.8 \text{ kcal mol}^{-1} = 306.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Unter der Annahme, die Atomisierungsenergie sei gleich der zur Öffnung dreier kovalenter Einfachbindungen und einer dativen Bindung aufzubringenden Energie, $\Delta E_{\text{at}}^0 = 3 E(\text{B}-\text{N}) + E(\text{N} \rightarrow \text{B})$, und daß $E(\text{N} \rightarrow \text{B}) = \Delta H_{\text{dd}}^0(\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3) = 31.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ist, erhält man $E(\text{B}-\text{N}) = 92 \text{ kcal mol}^{-1}$.

hernd das Doppelte des Bindungsindex der Al-N-Brückenbindungen sei, und schließen: „This indicates a greater strength for the terminal bonds [...] than previously estimated, the difference arising because the capacity of terminal ligands with lone pair electrons to indulge in dative π -bonding has been underestimated in earlier work“. Wie in der vorangegangenen Diskussion deutlich geworden sein dürfte, ziehen wir es vor, die terminalen Bindungen als kovalente Einfachbindungen und die Brückenbindungen als weniger als das, nämlich als halb kovalent und halb dativ, zu betrachten. Mit der Länge der terminalen Al-N-Bindung als Referenzwert für eine kovalente Al-N-Einfachbindung und dem Mittelwert aus den Al-N-Bindungslängen in Me_3NAIH_3 und $\text{Me}_3\text{NAlMe}_3$ (2.08 \AA) als Referenzwert für die Länge der dativen Bindung kommen wir in guter Übereinstimmung mit den beobachteten 1.97 \AA auf einen Wert von 1.95 \AA für die Länge der Al-N-Brückenbindungen. Die Auffassung jeder der vier Bindungen als halb kovalent und halb dativ entspricht dem erwarteten Fragmentierungsverhalten: Zwei Al-N-Bindungen dürften heterolytisch unter Bildung der monomeren Amide, die nächsten zwei homolytisch unter Bildung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Al}^+$ und $^{\bullet}\text{NMe}_2$ aufbrechen.

Im folgenden wollen wir kurz die Bindungslängen in einigen polynuklearen AlN-Verbindungen (Abb. 7) diskutieren.

normal : dativ

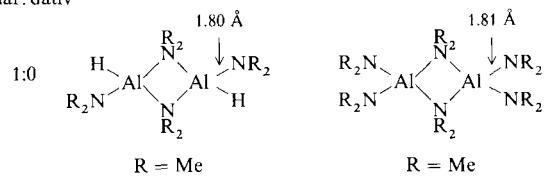


Abbildung 7. Die Strukturen einiger polynuklearer AlN-Verbindungen und das Verhältnis von normalen zu dativen Anteilen an den Al-N-Bindungen.

Um induktive Effekte weitgehend auszuschalten, beschränken wir uns auf Spezies mit Wasserstoff- und Alkylsubstituenten.

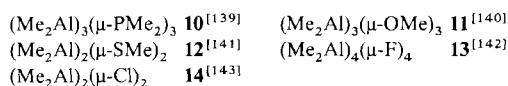
In $(H_2AlNMe_2)_3$ ^[132] und $(Me_2AlNMe_2)_2$ ^[134] können die Al-N-Bindungen als halb kovalent und halb dativ beschrieben werden. Unser berechneter Wert von 1.95 Å steht in erfreulicher Übereinstimmung mit den beobachteten Werten.

Die Al-N-Bindungslängen in den Käfigverbindungen $(HAlNPr)_4$ ^[135] und $(HAlNnPr)_6$ ^[136] können mit kovalenten und dативных Bindungsanteilen im Verhältnis 2:1 beschrieben werden. Mit den Referenzwerten berechnen wir eine Bindungslänge von 1.90 Å, wiederum in guter Übereinstimmung mit den tatsächlichen Werten. Die Bindungen in kristallinem AlN^[137] schließlich können mit kovalenten und dативных Bindungsanteilen im Verhältnis 3:1 beschrieben werden. Die zugehörige berechnete Bindungslänge ist 1.88 Å.

Auch hier war man also mit einem linearen Zweiparameternetzmodell in der Lage, die Al-N-Bindungslängen mit einer Abweichung von maximal 0.02 Å wiederzugeben.

Dieses Modell ist jedoch nicht in jedem Fall gleich erfolgreich. So haben die Al-N-Brückenbindungen in $(Cl_2AlNMe_2)_2$ eine Länge von 1.91 Å^[138] und sind damit 0.04 Å kürzer als mit den Referenzbindungslängen berechnet. Diese Abweichung könnte als induktiver Effekt der elektronenziehenden Cl-Atome interpretiert werden. Doch auch mit den Al-N-Abständen in **8** als Referenzwerten ist keine Verbesserung zu erreichen; mit ihnen erhält man 1.87 Å, 0.04 Å weniger als die beobachtete Länge.

Aber auch in den Fällen, in denen das Modell in quantitativer Hinsicht versagt, kommt doch richtig heraus, daß Bindungslängen generell mit zunehmendem dативных Bindungsanteil zunehmen. Die Molekülstrukturen von **10–14** sind

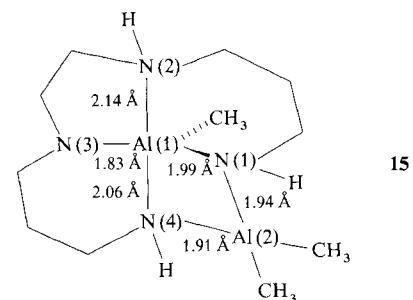


alle durch Gasphasenelektronenbeugung bestimmt worden. Die endocyclischen Bindungen in allen diesen Verbindungen beschreiben wir als halb dativ und halb kovalent. Die Al-P-Bindung in **10** (2.43 Å) ist 0.10 Å kürzer als in Addukten aus Me_3Al und Phosphanen^[18, 144] und 0.06 Å länger als die Bindung in festem Aluminiumphosphid, die wir als zu $\frac{3}{4}$ kovalent und zu $\frac{1}{4}$ dativ betrachten; uns ist nicht ein einziges Molekül mit einer als kovalente Al-P-Einfachbindung zu bezeichnenden Bindung bekannt, wir erwarten dafür jedoch eine Länge von ca. 2.32 Å.

Die Al-O-Bindungslänge in **11** liegt mit 1.85 Å nahe am Mittelwert aus den Längen der terminalen kovalenten Al-O-Bindungen in $[Al(OiPr)_3]_4$ (1.72 Å^[120]) und der dативных Al-O-Bindung in $Me_2O \rightarrow AlMe_3$ (2.01(2) Å). Die Al-S-Bindung in **12** (2.37 Å) ist ungefähr 0.18 Å kürzer als die dative Al-S-Bindung in $Me_2S \rightarrow AlMe_3$ ^[84]. Die Al-F-Bindung in **13**, (1.81 Å) ist 0.18 Å länger als die normale Al-F-Bindung in gasförmigem, monomerem AlF_3 ^[145]. Und schließlich ist die Al-Cl-Bindung in **14** mit 2.30 Å um 0.24 Å länger als die normale Bindung in gasförmigem, monomerem $AlCl_3$ ^[46].

Bevor wir zu anderen Metallen übergehen, seien noch kurz der zweikernige Komplex **15** mit einem pentakoordinierten Al-Atom^[146] und der kationische Komplex **16** mit $[AlCl_4]^\ominus$ als Gegenion^[147] besprochen.

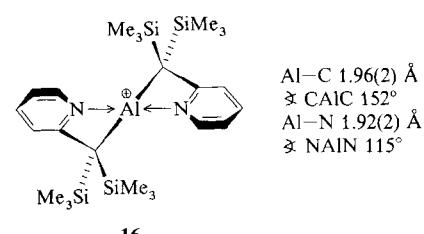
Das pentakoordinierte Atom Al(1) in **15** ist trigonal-bipyramidal umgeben, die vier Al(1)-N-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.83 Å bis 2.14 Å. Die Al-C- und Al(1)-N(3)-



Bindungen (1.83 Å) sind eindeutig kovalent, die Al(1)-N(2)-Bindung ist mit 2.14 Å eindeutig dativ. Erwartungsgemäß besetzen die kovalent gebundenen Atome C und N(3) äquatoriale Positionen, das dative gebundene Atom N(2) eine axiale Position.

Al(1) ist über zwei Amido-Stickstoffatome, N(1) und N(4), mit dem tetrakoordinierten Atom Al(2) verbunden. Wir haben gesehen, daß kovalente und dative Bindungsanteile durch Delokalisierung zu vier gleichen Al-N-Bindungen von etwa 1.95 Å führen, wenn wie in $(Me_2AlNMe_2)_2$ zwei tetrakoordinierte Al-Atome über zwei Amidobrücken miteinander verbunden sind. Die Bindungslängen im viergliedrigen Al_2N_2 -Ring in **15** dagegen reichen von 1.91 Å bis 2.06 Å. Es gibt vermutlich mehrere Gründe für diese Abweichung: Erstens sollten Bindungen zum Acceptoratom mit dessen zunehmender Koordinationszahl länger werden; tatsächlich ist der Mittelwert der Bindungslängen von N(1) und N(4) zum pentakoordinierten Al(1) ca. 0.10 Å größer als der Mittelwert der Bindungslängen zum tetrakoordinierten Al(2). Zweitens sind im allgemeinen in Verbindungen von Hauptgruppenelementen mit trigonal-bipyramidaler Koordination die Bindungen zu axialen Liganden um einige Hundertstel Å länger als die zu äquatorialen Liganden. Schließlich interpretieren wir den geringen, aber signifikanten Unterschied zwischen den Längen der beiden Al-N-Bindungen am tetrakoordinierten Al(2) als Zeichen dafür, daß kovalente und dative Beiträge zu den Bindungen nicht vollständig über den Al_2N_2 -Ring delokalisiert sind: die kürzeste Bindung, Al(2)-N(4), und folglich auch die Bindung Al(1)-N(1) scheinen geringfügig mehr als zur Hälfte kovalenten, die längeren Bindungen Al(2)-N(1) und Al(1)-N(4) etwas mehr als zur Hälfte dative Charakter zu haben. Weiterhin meinen wir, der Grund für die unvollständige Delokalisierung sei darin zu sehen, daß Energie nötig wäre, um den kovalenten Anteil an der axialen Al(1)-N(4)-Bindung auf Kosten dessen der äquatorialen Al(1)-N(1)-Bindung zu erhöhen.

Der mittlere Al-C-Abstand im kationischen Komplex **16** unterscheidet sich nicht signifikant von den Al-C-Bindungs-



längen in freiem AlMe_3 oder in $\text{Me}_3\text{NAlMe}_3$, dagegen sind die dativen Al-N-Bindungen 0.18 Å kürzer als in letzterem Addukt. Es sei aber darauf hingewiesen, daß auch diese sehr kurze Al-N-Bindung ca. 0.11 Å länger ist als wir oben für eine kovalente Al-N-Bindung abgeleitet haben.

11. Amide mit dreifach koordiniertem Lithium

Die Struktur des Addukts aus Tetramethylethylendiamin und einem monomeren Li-Amid zeigt Abbildung 8 oben^[148]. Hier sind wir wieder in der Lage, die Längen dativer und normaler Bindungen zwischen denselben Atomtypen in ein und demselben Molekül zu vergleichen: $R_{\text{Li}-\text{N}} = 1.90 \text{ \AA}$, $R_{\text{N} \rightarrow \text{Li}} = 2.15 \text{ \AA}$.

In $[\text{Et}_2\text{OLi}(\mu\text{-NHAr})_2]_2$ (Abb. 8 Mitte) ist das Li-Atom dativ mit dem O-Atom verbunden, während jede der vier endocyclischen Bindungen als halb dativ und halb kovalent anzusehen ist^[149]. Die Li-N-Abstände stimmen gut mit dem Mittelwert von 2.03 Å für eine 1:1-Kombination normaler und dativer Bindungsanteile gemäß den Längen aus Abbildung 8 oben überein. Schließlich richten wir unsere Aufmerksamkeit auf den kubischen Komplex in Abbildung 8 unten^[150]. Die Si-Atome sind vierfach koordiniert, und alle

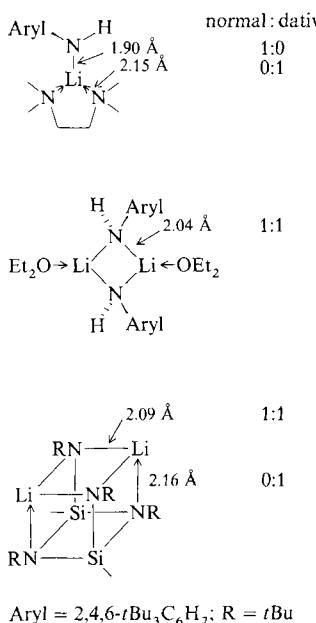
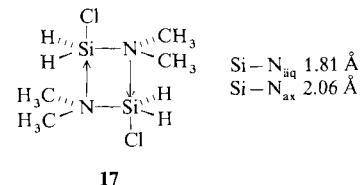


Abb. 8. Bindungslängen in einigen Amiden mit dreifach koordiniertem Lithium und das Verhältnis von normalen zu dativen Anteilen an den Li-N-Bindungen.

Si-N-Abstände liegen in der für kovalente Bindungen erwarteten Größenordnung. Da die Si-N-Bindungen in der Basalebene und die terminalen N-C-Bindungen kovalent sind, folgt, daß die senkrecht gezeichneten Li-N-Bindungen dativ sind. Setzt man voraus, daß N drei kovalente und eine dative Bindung, Li eine kovalente und zwei (oder mehr) dative Bindungen eingehen kann, so folgt, da die Li-N-Bindungen in der oberen Würfelfläche alle äquivalent sind, daß jede halb normal und halb dativ sein muß. Der beobachtete Mittelwert von 2.09 Å stimmt näherungsweise mit dem berechneten Wert von 2.03 Å überein.

12. Zwei assoziierte Siliciumamide

$\text{Me}_2\text{NSiH}_2\text{Cl}$ ist in der Gasphase monomer, im Festkörper aber dimer^[151]. Die monomeren Einheiten im Dimer **17**

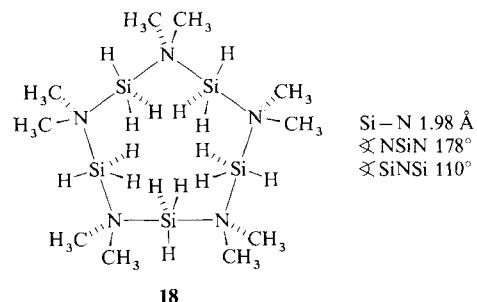


17

werden durch zwei dative Si-N-Bindungen zusammengehalten. Die Koordination an beiden Si-Atomen ist trigonal-bipyramidal mit dem dativ gebundenen N-Atom und dem Cl-Atom in apicalen Positionen. Die Bindungen Si-N und N-Si sind in ihrer Länge denen der in Abschnitt 7 diskutierten einkernigen Addukte **4** und **5** vergleichbar.

Wir haben gesehen, daß in Verbindungen mit zwei durch zwei NR_2 -Gruppen verbrückten vierfach koordinierten Al- oder dreifach koordinierten Li-Atomen die vier Bindungen durch Delokalisierung kovalenter und dativer Bindungsanteile gleich lang werden. Nach unseren Vorstellungen tritt dies im vorliegenden Fall nicht ein, da zur Vergrößerung des kovalenten Anteils an der axialen Si-N-Bindung auf Kosten dessen der äquatorialen Bindung Energie aufzubringen ist.

Der Ersatz des Cl- durch ein H-Atom bringt eine drastische Änderung der Festkörperstruktur mit sich: Me_2NSiH_3 ist in der festen Phase pentamer, **18**^[152]. Nun



18

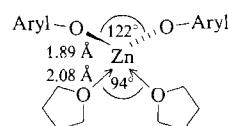
besetzt auch das kovalent gebundene N-Atom eine apicale Position. Eine Dimerisierung wird durch den N-Si-N-Winkel von ca. 180° verhindert; der Grad der Assoziation wird jetzt durch den Bindungswinkel am N-Atom gesteuert.

Die Si-N-Bindungslängen im zehngliedrigen Ring von **18** sind nicht unterscheidbar. Jede dieser Bindungen kann durch eine 1:1-Kombination kovalenter und dativer Beiträge beschrieben werden, obwohl die beobachtete Bindungslänge etwas größer ist als der Mittelwert aus den Längen der lokalisierten kovalenten und dativen Si-N-Bindungen in **17** (1.93 Å). Wir nehmen an, daß **18** durch Delokalisierung stabilisiert wird, da beide N-Atome apicale Positionen einnehmen.

13. Einige Zink-Sauerstoff-Verbindungen

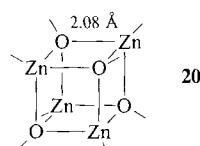
Das Zn-Atom im Komplex **19** aus Zn(OAryl)_2 und zwei Molekülen THF ist an zwei O-Atome kovalent und an zwei andere dativ gebunden^[153]. Die Differenz der beiden Bindungslängen beträgt 0.19 Å. Festes ZnO hat Wurzit-Struk-

tur, in der jedes Zn-Atom von vier O-Atomen mit einem mittleren Abstand von 1.98 Å umgeben ist^[154]. Die Bindung kann als zu gleichen Anteilen kovalent und dativ beschrieben werden; der Mittelwert der Zn-O-Bindungslängen in **19** (1.99 Å) stimmt damit gut überein.



19, Aryl = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂

Tetrameres MeZnOMe hat die Cuban-Struktur **20**^[155]. Die Länge der Zn-C-Bindungen entspricht der einer kovalenten Bindung. Nimmt man an, daß Zn eine weitere kovalente und zwei (oder mehr) dative Bindungen eingehen kann, so folgt, daß jede Zn-O-Bindung im Würfel zu $\frac{1}{3}$ kovalent und zu $\frac{2}{3}$ dativ ist. Tatsächlich ist die Zn-O-Bindung in **20**



länger als die 1:1-Bindung in festem ZnO. Sie ist aber auch signifikant länger, als aus den Bindungslängen in **19** berechnet (2.02 Å), vielleicht ein Effekt der elektronenschiebenden Methylgruppen.

14. „Kovalente Tetraederradien“

Mit dem Kenntnisstand der Zeit, als *The Nature of the Chemical Bond*^[11] geschrieben wurde, fand Pauling keinen Grund, zwischen kovalenter und dативной Bindung zu unterscheiden. Er bezeichnete die Bindungssituation in festem ZnO, AlN oder kubischem BN als „covalent bonds with some ionic character“. Den N- und O-Atomen wurden kovalente Tetraederradien zugeordnet, die identisch mit den normalen Kovalenzradien waren, die man aus den Bindungslängen in Aminen, Ethern und verwandten Verbindungen abgeleitet hatte. Die Tetraederradien von Zn und den anderen Metallen der Gruppe 12 wurden dann so angepaßt, daß mit ihnen die beobachteten interatomaren Abstände in Oxiden und anderen binären Verbindungen mit Elementen der Gruppe 16 richtig wiedergegeben wurden. Entsprechend wurden die Radien von Al und den anderen Elementen der Gruppe 13 so gewählt, daß die beobachteten interatomaren Abstände in Nitriden und anderen binären Verbindungen mit Elementen der Gruppe 15 richtig wiedergegeben wurden.

Die experimentell bestimmten zwischenatomaren Abstände, die wir als Referenzwerte für rein kovalente Einfachbindungen zu vierfach koordinierten Metallatomen gewählt haben, sind durchweg kleiner als die Überschlagswerte, die durch Addition der Tetraederradien der beteiligten Atome erhalten werden: für Al-N 1.81 gegen 1.91 Å, für Al-O 1.71 gegen 1.92 Å und für Zn-O 1.89 gegen 1.97 Å. Für eine kova-

lente B-N-Einfachbindung zu trigonalem B wählten wir 1.47 Å als Referenzwert, die Summe der Tetraederradien ist 1.58 Å.

Der Grund für diese Diskrepanzen liegt auf der Hand. Nach unserer Sprechweise sind die Bindungen in festem ZnO, AlN oder kubischem BN nicht rein kovalent, sondern Zwischenformen mit spürbar dативных Anteilen an der Bindung. Die Tetraederradien sind daher zur Ermittlung der Bindungslängen in tetrakoordinierten Spezies wie **16**, die nach unserer Terminologie rein kovalente oder rein dative Bindungen enthalten, ungeeignet.

Wir haben bereits einige Beispiele angegeben, in denen diese Diskrepanz Forscher zu dem Schluß gebracht hat, die kovalenten Bindungen seien wegen zusätzlicher π -Bindungsbeiträge verkürzt; weitere Beispiele dazu sind bekannt.

Sobald man zwischen kovalenten und dативных Bindungen unterscheidet, erhebt sich die Notwendigkeit eines neuen Satzes von Kovalenzradien, die auf den Längen rein kovalenter Einfachbindungen basieren. Angesichts der großen Empfindlichkeit der Längen dативных Bindungen bezüglich induktiver Effekte würde dagegen eine entsprechende Liste für dative Bindungen wohl kaum von Nutzen sein.

15. Schlußbemerkungen

In diesem Aufsatz haben wir eine chemische Bindung als *normal* definiert, wenn der Bindungsbruch mit dem geringsten Energieaufwand homolytisch, und als *dative*, wenn er heterolytisch verläuft. Der Begriff normale Bindung umfaßt kovalente und ionische Bindungen ebenso wie Bindungen mittlerer Polarität. Wir haben die physikochemischen Eigenschaften normaler und dативных M-C-Bindungen für mehrere Atompaare DM, in denen D ein Donoratom der Gruppen 15–17 und M ein Hauptgruppenmetall ist, verglichen; Bindungen zu Übergangsmetallen wurden nicht einbezogen. Dabei ergab sich folgendes:

1. Die Stärke einer dативных oder Donor-Acceptor-Bindung reagiert sehr empfindlich auf induktive Effekte, besonders von an das Acceptoratom gebundenen Gruppen. Während also SnMe₄ mit Elektronendonoren wie Aminen oder Pyridin nicht in Wechselwirkung zu treten scheint, beträgt die Enthalpie des Sn-N-Bindungsbruchs bei py → SnMe₃Cl 11 kcal mol⁻¹ und bei Me₃N → Sn⁺Me₃ 46 kcal mol⁻¹. Diese Schwankungen der Bindungsstärke spiegeln sich deutlich in den Bindungslängen wider. Während etwa die Si-N-Bindungslängen in neutralen Si^{IV}-Addukten (fünffach koordinierte Si) mit steigender Elektronegativität der Substituenten von 2.70 auf 1.95 Å abnehmen, beträgt die Si-N-Bindungslänge in py → Si⁺Me₃ 1.86 Å.
2. Das für Metalle der Gruppen 12–14 vorhandene Datenmaterial legt die Vermutung nahe, daß die Stärke einer dативных Bindung kaum einmal die Hälfte der Stärke einer kovalenten Bindung zwischen demselben oder einem isoelektronischen Atompaar erreicht. Erneut spiegelt sich der Unterschied in den Bindungslängen wider: Kovalente Si-N-Bindungen in Verbindungen mit vier- oder fünf-fach koordiniertem Si^{IV} sind 1.70–1.80 Å, dативные 1.95–2.70 Å lang; die Längen der normalen und dативных

Al-N-Bindungen in derselben molekularen Einheit **8** betragen 1.77 bzw. 1.96 Å; die normalen und dativen Li-N-Bindungen im Addukt von Abbildung 8 oben sind 1.90 bzw. 2.15 Å lang, und die Zn-O-Bindungslängen in **19** betragen 1.89 und 2.08 Å.

- 3.** Die Koordinationsgeometrie am Acceptoratom kann mit Hilfe des VSEPR-Modells, erweitert durch das Postulat, daß die räumlichen Anforderungen eines (teilweise) „akzeptierten“ Bindungspaares geringer sind als die eines normalen Bindungspaares ($NBP > ABP$) vorhergesagt werden. Beispielsweise ergibt sich dabei, daß Elektronendonoren in fünffach koordinierten trigonal-bipyramidalen Addukten axiale Positionen besetzen.

Das VSEPR-Modell führt auch zu der Voraussage, daß durch koordinative Bindung eines (weiteren) Elektronendonors die Bindungen zum Acceptoratom verlängert und die Winkel zwischen ihnen verringert werden. Beide Effekte werden durch sterische Abstoßung zwischen dem Donormolekül und Substituenten am Acceptoratom noch verstärkt.

- 4.** Einige Moleküle weisen lauter gleich lange Bindungen auf, obwohl keine vernünftigen Lewis-Strukturformeln gefunden werden können, in denen alle Bindungen kovalent oder alle dativ sind. Die Bindungen in solchen Spezies lassen sich leicht mit kanonischen Formeln, die lokalisierte kovalente und dative Bindungen enthalten, beschreiben. Delokalisierung der Bindungen (Resonanz) liefert Bindungen, die einen Übergang zwischen rein kovalenten und rein datischen Bindungen darstellen. Die kovalenten und datischen Anteile an einer bestimmten Bindung des realen Moleküls können durch Abzählen der kanonischen Formeln, in denen diese Bindung kovalent bzw. dativ ist, festgestellt werden. Die Längen solcher Bindungen liegen in aller Regel zwischen den Längen einer rein kovalenten und einer rein datischen Bindung und nehmen mit zunehmendem datischem Anteil an der Bindung zu. In günstigen Fällen können die Bindungslängen auf zwei oder drei Hundertstel Å vorhergesagt werden, indem man den entsprechend gewichteten Mittelwert aus Referenzlängen für rein kovalente und rein dative Bindungen errechnet.

Dieses Verfahren ist besonders nützlich bei der Beschreibung der Bindungssituation in symmetrischen Fragmenten wie $M_2(\mu_2\text{-NR}_2)$, $M_2(\mu_2\text{-OR})$ oder $M_2(\mu_2\text{-X})$; jede M-N/O/X-Bindung ist halb kovalent und halb dativ. Auf ähnliche Weise ist jede M-N-Bindung in einem symmetrischen Fragment $M_3(\mu_3\text{-NR})$ zu $\frac{2}{3}$ kovalent und zu $\frac{1}{3}$ dativ, und alle M-O/X-Bindungen in symmetrischen Fragmenten $M_3(\mu_3\text{-OR})$ und $M_3(\mu_3\text{-X})$ sind zu $\frac{1}{3}$ kovalent und zu $\frac{2}{3}$ dativ.

Ich danke dem Norwegischen Rat der natur- und geisteswissenschaftlichen Forschung (NAVF) für finanzielle Förderung. Anne-Lise Ågren danke ich für das Tippen – und nochmalige Tippen – des Manuskripts, Snejrid Gundersen für das Zeichnen der Abbildungsvorlagen und den Professoren Michael F. Lappert, Peter Paetzold und Paul von Ragué Schleyer sowie zwei unbekannten Gutachtern für konstruktive Kritik und hilfreiche Kommentare.

Eingegangen am 26. Januar 1988,
veränderte Fassung am 20. Februar 1989 [A 729]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Frank Bringewski, Heidelberg

- [1] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960.
- [2] E. N. Gulyanova, I. P. Goldstein, I. P. Romm: *The Donor-Acceptor Bond*, Wiley, New York 1975.
- [3] R. G. Pearson (Hrsg.): *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, PA, USA 1973.
- [4] V. Gutmann: *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum, New York 1978.
- [5] Y. Marcus: *Ion Solvation*, Wiley, New York 1985.
- [6] J. F. Sawyer, R. J. Gillespie: *The Stereochemistry of Sb^{III} Halides and Some Related Compounds* (*Prog. Inorg. Chem.* 34 (1986)).
- [7] P. Schuster, G. Zumbel, C. Sandorfy (Hrsg.): *The Hydrogen Bond, Vol. II, Structure and Spectroscopy*, North-Holland, Amsterdam 1976.
- [8] R. C. Weast (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 67. Aufl., CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1987.
- [9] J. S. Binkley, L. R. Thorne, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 2932.
- [10] K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4456.
- [11] L. R. Thorne, R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 167.
- [12] H. Ureyama, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7208.
- [13] J. Beres, A. Dodds, A. J. Morabito, R. M. Adams, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2072.
- [14] E. Mayer, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 866.
- [15] G. Pilcher, H. A. Skinner in F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Wiley, New York 1982, S. 67.
- [16] B. Beagley, J. J. Monaghan, T. G. Hewitt, *J. Mol. Struct.* 8 (1971) 401.
- [17] C. H. Hendrickson, D. Duffy, D. P. Eyman, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1047. ΔH_{dis}^0 für $\text{Me}_3\text{PAIMe}_3$ in Hexan bestimmt; in der Gasphase dürfte ΔH_{dis}^0 1–2 kcal mol⁻¹ größer sein.
- [18] A. Almenningen, L. Fernholz, A. Haaland, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* 145 (1978) 109.
- [19] R. E. McCoy, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 2061.
- [20] A. B. Burg, Y.-C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1147.
- [21] H. C. Brown, H. Bartholomay, Jr., M. D. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 435. Die Autoren geben ΔH_{dis}^0 auf 0.01 kcal mol⁻¹ genau an, nennen aber keine Fehlergrenzen.
- [22] a) Für BH_3 : M. Gelus, W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* 28 (1973) 103; b) für BMe_3 : H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 268 (1952) 13; W. J. Lehmann, C. O. Wilson, I. Shapiro, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1071.
- [23] H. C. Brown, G. K. Barbaras, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1137.
- [24] N. N. Greenwood, P. G. Perkins, *J. Chem. Soc.* 1960, 1144.
- [25] P. M. Kuznesof, R. L. Kuczowski, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2308.
- [26] P. Cassoux, R. L. Kuczowski, P. S. Bryan, R. C. Taylor, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 126.
- [27] K. Iijima, N. Adachi, S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 3269.
- [28] M. Hargittai, I. Hargittai, *J. Mol. Struct.* 39 (1977) 79.
- [29] K. Iijima, S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 1908.
- [30] P. H. Clippard, J. C. Hanson, R. C. Taylor, *J. Cryst. Mol. Struct.* 1 (1971) 363.
- [31] H. Hess, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 2338.
- [32] G. M. Phillips, J. S. Hunter, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* 1945, 146.
- [33] E. W. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 502.
- [34] A. C. Venkatachar, R. C. Taylor, R. L. Kuczowski, *J. Mol. Struct.* 38 (1977) 17.
- [35] L. S. Bartell, B. L. Carroll, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 3076.
- [36] Siehe [19].
- [37] G. A. Andersen, F. R. Forgaard, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 1947.
- [38] D. F. Grant, R. C. G. Killean, J. L. Lawrence, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 377.
- [39] A. Almenningen, G. Gundersen, T. Haugen, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 3928.
- [40] L. S. Bartell, L. O. Brockway, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 512.
- [41] A. Almenningen, S. Halvorsen, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 1937.
- [42] P. S. Bryan, R. L. Kuczowski, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 553.
- [43] K. Iijima, S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 3204.
- [44] R. Blom, A. Haaland, R. Seip, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 37 (1983) 595.
- [45] J. R. Durig, B. A. Hudgens, J. D. Odom, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2306.
- [46] V. P. Spiridonov, A. G. Gershikov, E. Z. Zasorin, N. I. Popenko, A. A. Ivanov, L. I. Ermolayeva, *High Temp. Sci.* 14 (1981) 285.
- [47] B. Beagley, T. G. Hewitt, *Trans. Faraday Soc.* 64 (1968) 2561.
- [48] A. Almenningen, A. Haaland, T. Haugen, D. P. Novak, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 1821.
- [49] J. E. Wollrab, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 1580.
- [50] W. C. McLean, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 414.
- [51] W. G. Haije, J. A. L. Dobbelaar, W. J. A. Maaskant, *Acta Crystallogr. Sect. C* 42 (1986) 1485.
- [52] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1987, S1.
- [53] A. Ahmed, W. Schwarz, J. Weidlein, H. Hess, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 434 (1977) 207.
- [54] C. W. Heitsch, C. E. Nordman, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 508.
- [55] V. S. Mastryukov, C. V. Golubinskii, L. V. Vilkov, *J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)* 20 (1979) 921.

- [56] J. L. Atwood, C. D. Whitt, *J. Organomet. Chem.* 32 (1971) 17.
[57] J. Toney, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* 22 (1970) 241.
[58] A. Almenningen, A. Haaland, G. L. Morgan, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 1921.
[59] E. C. Ashby, L. Fernholz, A. Haaland, R. Seip, R. S. Smith, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 34 (1980) 213.
[60] H. Rau, K. H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 355 (1967) 253.
[61] A. Haaland, K. Hedberg, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1972.
[62] I. E. Gümrükçüoglu, J. Jeffrey, M. F. Lappert, J. B. Pedley, A. K. Rai, *J. Organomet. Chem.* 341 (1988) 53.
[63] J. Dekker, J. Boersma, L. Fernholz, A. Haaland, A. L. Spek, *Organometallics* 6 (1987) 1202.
[64] A. Almenningen, T. U. Helgaker, A. Haaland, S. Samdal, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 36 (1982) 159.
[65] W. L. Steffen, G. Palenik, *Acta Crystallogr. Sect B* 32 (1976) 298.
[66] M. Hargittai, J. Tremmel, I. Hargittai, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3163.
[67] M. M. Kadooka, E. Hilti, L. G. Warner, K. Seff, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1186.
[68] E. C. Alyea, K. J. Fisher, T. Fjeldberg, *J. Mol. Struct.* 130 (1985) 263.
[69] K. Kashiwabara, S. Konaka, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 410.
[70] A. J. de Koning, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* 186 (1980) 159.
[71] A. L. Spek, *Cryst. Struct. Commun.* 11 (1982) 1621.
[72] B. S. Ault, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2817.
[73] T. J. Lorenz, B. S. Ault, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1758.
[74] C. J. Marsden, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3177.
[75] L. S. Khaikin, L. G. Andrutskaya, L. V. Vilkov, *IX Hung. Diff. Conf. (Pécs)* 1978, Abstr. S. 23.
[76] G. Klebe, M. Nix, K. Hensen, *Chem. Ber.* 117 (1984) 797.
[77] G. Klebe, K. Hensen, H. Fuess, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3125.
[78] G. Klebe, *J. Organomet. Chem.* 293 (1985) 147.
[79] K. Hagen, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 1549.
[80] B. Rempfer, H. Oberhammer, N. Auner, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3893.
[81] B. Beagley, J. J. Monaghan, T. G. Hewitt, *J. Mol. Struct.* 8 (1971) 401.
[82] A. Haaland, S. Samdal, O. Stokkeland, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* 134 (1977) 165.
[83] C. H. Henrickson, D. P. Eyman, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1461.
[84] L. Fernholz, A. Haaland, M. Hargittai, R. Seip, J. Weidlein, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 35 (1981) 529.
[85] G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* 1951, 2003.
[86] H. Schmidbaur, H. F. Klein, *Angew. Chem.* 78 (1966) 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 726.
[87] M. B. Smith, *J. Organomet. Chem.* 46 (1972) 31.
[88] S. H. Bauer, R. E. McCoy, *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 1529.
[89] K. Iijima, S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 711.
[90] H. C. Brown, R. M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 2557.
[91] K. Iijima, T. Yamada, S. Shibata, *J. Mol. Struct.* 77 (1981) 271.
[92] E. A. Fletcher, *Dissertation*, Purdue University, Lafayette, IN, USA 1952; R. S. Drago, G. C. Vogel, T. E. Needham, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6014.
[93] H. L. Morris, N. I. Kulevsky, M. Tamres, S. Searles, Jr., *Inorg. Chem.* 5 (1966) 124.
[94] D. C. Mente, J. L. Mills, R. E. Mitchell, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 123.
[95] J. M. LoBue, J. K. Rice, T. A. Blake, S. E. Novick, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 4261.
[96] K. C. Janda, L. S. Bernstein, J. M. Steed, S. E. Novick, W. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8074.
[97] J. N. Spencer, S. W. Barton, B. M. Cader, C. D. Corsico, L. E. Harrison, M. E. Mankuta, C. H. Yoder, *Organometallics* 4 (1985) 394.
[98] A. C. M. Wojtyniak, J. A. Stone, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 74 (1986) 59.
[99] J. A. Stone, W. J. Wytenburg, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 2146.
[100] J. A. Stone, D. E. Splinter, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 59 (1984) 169.
[101] A. K. Baev, I. L. Gaidyn, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 46 (1976) 823.
[102] N. N. Greenwood, T. S. Srivastava, *J. Chem. Soc. A* 1966, 270.
[103] G. E. Coates, R. A. Whitcombe, *J. Chem. Soc.* 1956, 3351.
[104] J. B. Lambert, W. J. Schultz, Jr., J.-A. A. McConnel, W. Schilf, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2201.
[105] J. B. Lambert, W. Schilf, *Organometallics* 7 (1988) 1659.
[106] K. Hensen, T. Zengerly, P. Pickel, G. Klebe, *Angew. Chem.* 95 (1983) 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 725; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 973.
[107] H. D. Hausen, H. J. Güder, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 132 (1977) 37.
[108] B. Beagley, D. C. Schmidling, I. A. Steer, *J. Mol. Struct.* 21 (1974) 437.
[109] L. M. Golubinskaya, A. V. Golubinskii, V. S. Mastryukov, L. V. Vilkov, V. I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.* 117 (1976) C4.
[110] Q. Shen, *Dissertation*, Oregon State University, Corvallis, OR, USA 1973.
[111] H. J. Widler, W. Schwarz, H. D. Hausen, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 435 (1977) 179.
[112] H. D. Hausen, H. Binder, W. Schwarz, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 567.
[113] S. H. Lawrence, S. G. Shore, T. F. Koetzle, J. C. Huffman, C.-Y. Wei, R. Bau, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3171.
[114] A. E. Reed, T. Clark (Erlangen), persönliche Mitteilung.
[115] S. Konaka, Y. Murata, K. Kuchitsu, Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 39 (1966) 1134.
[116] O. Glemser, B. Krebs, J. Wegener, E. Kindler, *Angew. Chem.* 81 (1969) 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 598.
[117] M. J. Zaworotko, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 268.
[118] R. Blom, A. Haaland, *J. Mol. Struct.* 128 (1985) 21.
[119] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2279.
[120] N. Ya. Turova, V. A. Kozunov, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41 (1979) 5.
[121] M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, *J. Mol. Spectrosc.* 123 (1987) 286.
[122] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 31 (1987) 123.
[123] O. Gropen, H. M. Seip, *Chem. Phys. Lett.* 25 (1974) 206.
[124] T. Totani, K. Tori, J. Murakami, H. Watanabe, *Org. Magn. Reson.* 3 (1971) 627.
[125] M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5217.
[126] H. Nöth, R. Staudigl, W. Storch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3024.
[127] A. Almenningen, G. Gundersen, M. Mangerud, R. Seip, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 35 (1981) 341.
[128] G. Gundersen, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 35 (1981) 729.
[129] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 13, Borverbindungen, Teil 1*, Springer, Berlin 1974, S. 18 ff.
[130] Standardbildungsenthalpien ΔH_f° aus *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* 11 (1982).
[131] N. N. Sirota, N. A. Kofman, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 249 (1979) 1346; *Chem. Abstr.* 92 (1980) 102465x.
[132] K. Ouzounis, H. Riffel, H. Hess, U. Kohler, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 504 (1983) 67.
[133] S. J. Bryan, W. Clegg, R. Snaith, K. Wade, E. H. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1223.
[134] H. Hess, H. Hinderer, S. Steinhauser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 377 (1970) 1.
[135] G. del Piero, M. Cesari, G. Dozzi, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* 129 (1977) 281.
[136] M. Cesari, G. Perego, G. del Piero, S. Cucinella, E. Cernia, *J. Organomet. Chem.* 78 (1974) 203.
[137] G. A. Jeffrey, Q. S. Parry, R. L. Mozzic, *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 1024.
[138] A. Ahmed, W. Schwarz, H. Hess, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 3574.
[139] A. Haaland, J. Hougen, H. V. Volden, G. Hanika, H. H. Karsch, *J. Organomet. Chem.* 322 (1987) C24.
[140] D. A. Drew, A. Haaland, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 398 (1973) 241.
[141] A. Haaland, O. Stokkeland, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* 94 (1975) 353.
[142] G. Gundersen, T. Haugen, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* 54 (1973) 77.
[143] K. Brendhaugen, A. Haaland, D. P. Novak, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 28 (1974) 45.
[144] D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. M. Faktor, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, B. Hussain, L. M. Smith, *Polyhedron* 7 (1988) 1289.
[145] A. N. Utkin, G. V. Girichev, N. I. Giricheva, S. V. Khaustov, *J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)* 27 (1986) 212.
[146] G. H. Robinson, S. A. Sangokoya, F. Moise, W. T. Pennington, *Organometallics* 7 (1988) 1887.
[147] L. M. Engelhardt, U. Kynast, C. L. Raston, A. W. White, *Angew. Chem.* 99 (1987) 702; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 681.
[148] T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 822.
[149] B. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 148.
[150] M. Veith, F. Goffing, V. Huch, *Chem. Ber.* 121 (1988) 943.
[151] D. G. Anderson, A. J. Blake, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 3035.
[152] A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, A. J. Welch, *Acta Crystallogr. Sect. C* 40 (1984) 895; siehe auch E. A. V. Ebsworth, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 295.
[153] R. L. Geerts, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1803.
[154] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 1233.
[155] H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 2046.