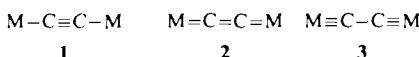


Metalla-ene und Metalla-ine – von kleinen Molekülen zu neuartigen Polymeren

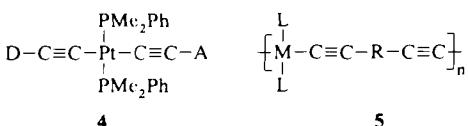
Von *Malcolm H. Chisholm**

Ring- und kettenförmige organische Verbindungen und Polymere mit konjugierten π -Elektronensystemen sind seit langem hinsichtlich ihrer Struktur und Bindungsverhältnisse von großem Interesse. Die delokalisierten π -Systeme können derartigen Verbindungen elektrische Leitfähigkeit und nicht-lineares optisches Verhalten verleihen^[1]. Mehrfachbindungen zwischen Metallatomen^[2] sowie zwischen Metallatomen und Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen^[3] bilden die Basis für unzählige Möglichkeiten für das Design metallorganischer Analoga, wie Entwicklungen in jüngster Zeit demonstrieren.

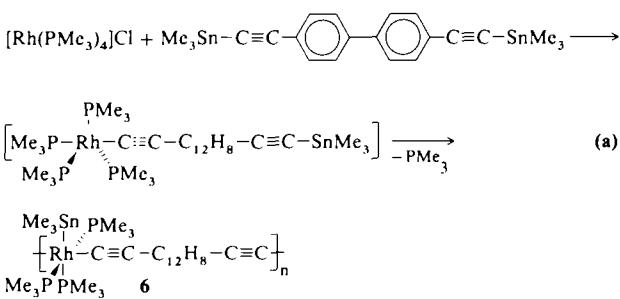
In den „kleinen“ Molekülen $\{(\text{CO})_5\text{Re}\}_2\text{C}_2$ ^[4], $\{(\text{tBu}_3\text{Si})_3\text{Ta}\}_2\text{C}_2$ ^[5] und $\{(\text{tBuO})_3\text{W}_2\}_2\text{C}_2$ ^[5,6] finden wir eine zentrale lineare M-C-C-M-Einheit, deren Abstände und Elektronenstruktur mit den in **1**, **2** bzw. **3** dargestellten Valenzbindungsbeschreibungen in Einklang steht.



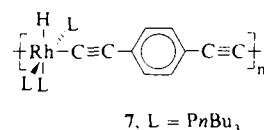
Die *trans*-Bis(acetylid)platin-Komplexe **4**, in denen D und A π -Donor- bzw. π -Acceptorgruppen sind, weisen nichtlineares optisches Verhalten 2. Ordnung auf^[7]. Polymere des Typs **5** wurden zuerst von Takahashi et al.^[8] dargestellt. Auch sie zeigen nichtlineares optisches Verhalten (großes $\chi^{(3)}$)^[9] sowie flüssigkristalline Eigenschaften^[10].



In zwei kürzlich unabhängig voneinander erschienenen Arbeiten wird über die Herstellung von Rhodium-haltigen Polymeren berichtet. Lewis et al.^[11] in Cambridge zeigten, daß die Verwendung eines Bis(trimethylstannyl)diins in der Reaktionssequenz(a) zur Bildung des Polymers **6** führt.



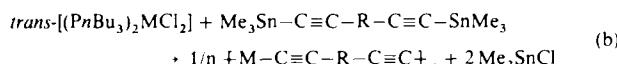
Märder et al.^[12] in Waterloo, Kanada, fanden, daß bei der Reaktion von 1:1-Mischungen aus $[\text{Rh}(\text{PnBu}_3)_4]\text{BPh}_4$ und $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$ mit Methylolithium unter Methan-Eliminierung 7 gebildet wird.



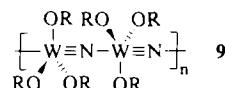
Das Löslichkeitsverhalten der beiden Polymere **6** und **7** war, wie auch der Wert für $\tilde{v}_{C=C}$ (2080cm^{-1}), sehr ähnlich. Die Struktur der verbrückten Rh_2 -Verbindung **8** dient als Modell für ein Segment eines dieser starren stabförmigen oder kettensteifen Polymere^[13].



Lewis et al. berichteten, daß die Verwendung von $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SnMe}_3$, $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-p$, in Gleichung (b) zu Polymeren mit einer durchschnittlichen Molekülmasse von 100 000 führt. Dieser Wert ist etwas höher als der von Takahashi et al.^[8] angegebene.



Die Nitride $[(t\text{BuO})_3\text{M}\equiv\text{N}]$ mit $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ kristallisieren in azentrischen Raumgruppen ($P6_3cm, P6_3$) und enthalten unendliche Ketten mit abwechselnd kurzen (ca. 1.7\AA) und langen (2.7\AA) $\text{M}-\text{N}$ -Abständen, die formal – wie in **9** dargestellt – Dreifach- und Einfachbindungen (Donorbindungen) entsprechen^[14].



Hopkins et al.^[15] haben kürzlich berichtet, daß pulverförmige Proben von $[(t\text{BuO})_3\text{M}\equiv\text{N}]$, nichtlineare optische Aktivität („Second Harmonic Generation“ (SHG)) zeigen. Die relative Ausbeute der SHG betrug nur ca. 30 % des für Harnstoff ermittelten Wertes. Dieser Wirkungsgrad ist überraschend gering, wenn man bedenkt, daß diese Verbindungen aufgrund der $\beta \propto L^3$ -Abhängigkeit dieser Eigenschaft von der Länge der konjugierten Kette L prinzipiell große molekulare Hyperpolarisierbarkeiten β haben sollten.

Kristalle dieser Nitrid-Polymeren erwiesen sich auch bei Anregung bei tiefer Temperatur (77 K) als stark emittierend und haben extrem langlebige angeregte Zustände. Der Wert

[*] Prof. M. H. Crisholm
Department of Chemistry, Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

für die Molybdänverbindung ($\tau = 750 \mu\text{s}$) ist einer der größten jemals für Übergangsmetallhaltige Komplexe registrierten Werte, was darauf hindeutet, daß die Emission spinverboten ist. Aus der Schwingungsstruktur der Emission läßt sich die Verzerrung der $\text{M}\equiv\text{N}-\text{M}$ -Einheit im angeregten Zustand auf ca. 0.2 \AA abschätzen. Dieser Wert ist in Einklang mit den Ergebnissen einer früher am hypothetischen, unendlichen, linearen Polymer $[\text{W}(\text{OH})_3\text{N}]$, durchgeföhrten Berechnung, bei der Valenz- und Leitungsband von $\text{W}\equiv\text{N}-\sigma/\pi$ -Orbitalen (besetzt) bzw. $\text{W}-\text{N}-\pi^*$ -Orbitalen (leer) vom monomeren $[\text{W}(\text{OH})_3\text{N}]^{[16]}$ abgeleitet worden waren.

Die hier knapp zusammengefaßten neuesten Ergebnisse unterstreichen das Interesse an einer in raschem Wachstum begriffenen Klasse von Verbindungen – Metalla-ene und Metalla-ine –, die für die moderne Materialchemie Bedeutung haben.

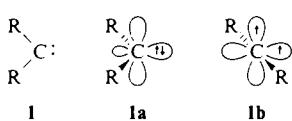
- [1] Siehe beispielsweise: D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 690; D. S. Chemla, J. Zys (Hrsg.): *Non-Linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 1 und 2, Academic, Orlando, FL, USA 1987; *Organic Materials for Non-Linear Optics (Spec. Publ. 69)*, The Royal Society of Chemistry, London 1989; P. N. Prasad, D. R. Ulrich (Hrsg.): *Non-Linear Optical and Electroactive Polymers*, Plenum, New York 1988; J. R. Ferraro, J. M. Williams, *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic, Orlando, FL, USA 1987, Kap. 3; T. A. Skotheim (Hrsg.): *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York 1986.

- [2] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.
 [3] W. A. Nugent, J. M. Meyer: *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York 1988.
 [4] J. Heidrich, M. Steimann, M. Appel, W. Beck, J. R. Phillips, W. C. Trogler, *Organometallics* 9 (1990) 1296.
 [5] D. R. Neithamer, R. E. LaPointe, R. A. Wheeler, D. S. Richeson, D. G. Van Dwyne, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9054.
 [6] K. G. Caulton, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, E. M. Lobkovsky, Z. Xue, *Organometallics*, im Druck.
 [7] T. B. Marder, G. Lesley, Z. Yuan, H. B. Fyfe, P. Chow, G. Stringer, I. R. Jobe, N. J. Taylor, I. D. Williams, S. K. Kurtz, *ACS Symp. Ser.* 455 (1991) in press.
 [8] S. Takahashi, H. Morimoto, E. Murato, S. Kataoka, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 20 (1982) 565.
 [9] C. C. Frazier, S. Guha, W. P. Chem., M. P. Cockerham, P. L. Porter, E. A. Chanchard, C. H. Lee, *Polymers* 24 (1987) 553.
 [10] S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Mol. Cryst. Lig. Cryst.* 82 (1982) 139.
 [11] S. J. Davies, B. F. G. Johnson, M. S. Khan, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 187.
 [12] H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 188.
 [13] M. Ballauff, *Angew. Chem.* 101 (1989) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 253.
 [14] M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* 22 (1982) 2903; D. M. T. Chan, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, N. S. Marchant, *ibid.* 25 (1986) 4170.
 [15] T. P. Pollagi, T. C. Stoner, R. F. Dallinger, T. M. Gilbert, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 703.
 [16] R. A. Wheeler, M. H. Whangbo, T. Hughbanks, R. Hoffmann, J. K. Burdett, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2222; R. A. Wheeler, R. Hoffmann, J. Strähle, *ibid.* 108 (1986) 5381.

Stabile Carbene – Illusion oder Realität?

Von *Manfred Regitz**

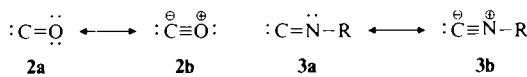
Als Carbene **1** bezeichnet man zweibindige Kohlenstoffverbindungen mit zwei nichtbindenden Elektronen (an einem C-Atom), die antiparallelen (Singulett, **1a**) oder parallelen Spin (Triplet, **1b**) haben. Sie gelten als kurzlebig und hochreaktiv und spielen eine herausragende Rolle auf dem weiten Feld der reaktiven Zwischenstufen. Ihre besondere Faszination beziehen sie aus der Tatsache, daß der an die Vierbindigkeit des Kohlenstoffs gewöhnte Chemiker radikal umdenken muß und mit einer unglaublichen Reaktionsvielfalt konfrontiert wird.



Rückblick: Versuche, die vermeintlich stabile Stammverbindung, das Methylen, durch Dehydratisierung von Methanol zu erhalten, datieren aus der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts^[1]; heute mag dies abenteuerlich erscheinen, seinerzeit gehörte jedoch die Kenntnis der Vierbindigkeit des Kohlenstoffs noch nicht zum chemischen Basiswissen. Auch in der Folgezeit hat es nicht an – vergeblichen – Anstrengungen gefehlt, Carbene „in Flaschen zu füllen“.

Meilensteine auf dem Weg, ihren wahren Charakter als reaktive Zwischenstufen zu erkennen, haben *H. Staudinger* (Zersetzung von Diazoverbindungen und Ketenen, 1911–1916), *H. Meerwein* (C–H-Insertion von Carbenen, 1942), *J. Hine* (α -Eliminierung an Haloformen, 1950) und *W. von E. Doering* (Addition von Dihalogencarbenen an Olefine, 1956) gesetzt, wobei der letztergenannte auch den Namen geprägt hat. Die Folge dieser Entwicklung war eine explosionsartige Vermehrung unseres Wissens über Carbene, das in mehreren Monographien wegweisend aufbereitet wurde^[2]. Selbst ein Standardwerk der organischen *Synthese* kam nicht umhin, einen Band über Carbene in seine Palette aufzunehmen^[3].

Stabilisierung von Carbenen: Das Elektronensextet am Carbenkohlenstoffatom läßt sich durch Donorsubstituenten auffüllen. So gehorchen etwa Kohlenmonoxid **2** und Isocyanide **3** in ihrer Neutralschreibweise noch der eingangs gegebenen Definition eines Carbens, doch gleichen die Heteroatome das Elektronendefizit am zweibindigen Kohlenstoff



aus. Sicher wäre es verfehlt, hier von stabilen Carbenen zu reden, wenn auch zuweilen noch Carbenverhalten etwa bei $[2+1]$ - oder $[4+1]$ -Cycloadditionsreaktionen durchscheint. Näher am Kernproblem liegen die sogenannten nu-

[*] Prof. Dr. M. Regitz
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern