

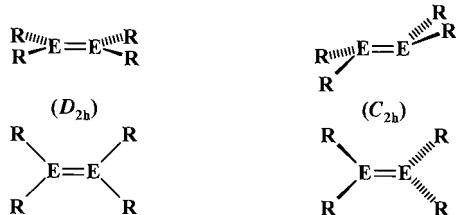
Woran erkennt man eine Dreifachbindung zwischen Hauptgruppenelementatomen?

Karl Wilhelm Klinkhammer*

Die Synthese von Molekülen mit einer Doppelbindung zwischen zwei schweren Hauptgruppenelementatomen ist eine Herausforderung, seit Goubeau 1957 mit seiner Doppelbindungsregel stabile, nicht zur Polymerisation neigende Bindungen dieser Art lediglich für solche Elementkombinationen voraussagte, deren Elektronegativitätssumme einen bestimmten Schwellenwert (ca. 5) überschreitet.^[1] Mit Ausnahme der Elementkombinationen P/S, S/S, P/Cl, S/Cl und Cl/Cl würde dies bedeuten, daß an einer Doppelbindung zumindest ein Element der ersten Achterperiode beteiligt sein muß.

Der Einfallsreichtum einiger Chemiker setzte diese Regel jedoch durch den Kunstgriff der *kinetischen Stabilisierung* schnell außer Kraft:^[2] Der Einsatz sehr sperriger Substituenten ermöglichte die Synthese einiger Dutzend Verbindungen mit formalen Doppelbindungen zwischen schweren, elektropositiven Atomen.^[3] Isolierbare Substanzen mit entsprechenden Dreifachbindungen blieben hingegen unbekannt. Manche der synthetisierten elementhomologen Verbindungen der Alkene wiesen jedoch einige zunächst unverstandene Merkmale auf, die nicht zum Bild von „normalen“ Doppelbindungen paßten:

- Die vier Substituenten liegen mit den doppelt gebundenen Atomen nicht mehr in einer Ebene (idealisierte D_{2h} -Symmetrie), sondern sind von ihnen auf charakteristische Weise abgewinkelt (sogenannte *trans*-Abwinkelung, idealisierte C_{2h} -Symmetrie).
- Die Doppelbindung ist häufig nur wenig kürzer, in einigen Fällen sogar länger als eine entsprechende Einfachbindung.
- Es kostet oft weniger Energie, die Doppelbindung als eine entsprechende Einfachbindung zu spalten; die Verbindungen stehen in Lösung häufig mit den elementhomologen Carben-fragmenten im thermischen Gleichgewicht.

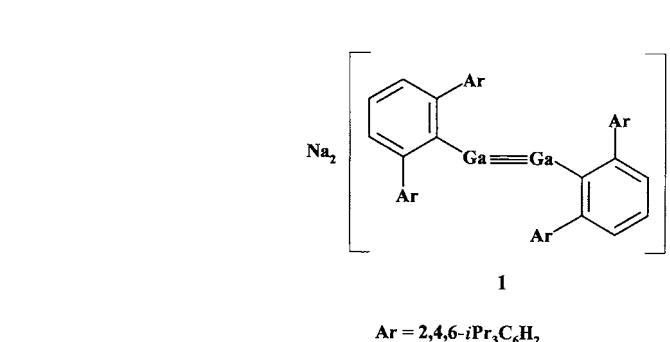


Diese „Abnormitäten“ nehmen, ganz in Einklang mit der Goubeauschen Regel, an Bedeutung zu, je weiter man sich im Periodensystem in Richtung sinkender Elektronegativität bewegt. So kennt man zur Zeit keine (isolierbare) molekulare Verbindung mit homonuclearer Mehrfachbindung zwischen den schwersten Elementen der Gruppen 14, 15 und 16. Moleküle mit Mehrfachbindungen zwischen den stärker elektropositiven Atomen der schwereren Elemente der Gruppe 13 waren ebenfalls

unbekannt, bis vor wenigen Jahren in den Arbeitsgruppen Uhl, Pörschke und Power Radikalationen des Typs $[\text{Al}_2\text{R}_4]^-$ oder $[\text{Ga}_2\text{R}_4]^-$ (Bindungsordnung 1.5) und von Robinson et al. anionische Cyclotrigallene $[\text{R}_3\text{Ga}_3]^{2-}$ (Bindungsordnung 4/3) hergestellt wurden.^[4] Die Bindungen dieser Substanzen sind erwartungsgemäß verkürzt gegenüber denen vergleichbarer Dialane und Digallane mit Al-Al- bzw. Ga-Ga-Einfachbindung. Dimere Cyclopentadienylderivate von Indium(I) und Thallium(I), bei denen nach klassischen Gesichtspunkten Doppelbindungen, $\text{R}-\text{E}=\text{E}-\text{R}$, auftreten könnten, haben hingegen sehr lange Element-Element-Abstände (>350 pm) und zerfallen in Lösung vollständig in die Monomere.^[5]

Hier stellt sich die Frage, an welchen Merkmalen man eigentlich zweifelsfrei erkennt, daß Moleküle eine Mehrfachbindung enthalten. Ist eine kurze E-E-Bindung tatsächlich ein notwendiges Kriterium? Diese Frage wurde erst kürzlich durch die Synthese einer bemerkenswerten Verbindung wiederbelebt, die ebenfalls von Robinson et al. stammt. Sie berichteten über eine Substanz, die sie „das erste Digallin“ nannten, die erste Verbindung mit einer Dreifachbindung zwischen schweren Hauptgruppenelementatomen.^[6] Die Synthese gelang durch Einsatz eines extrem sperrigen *m*-Terphenyl-Substituenten. Dieser Substituententyp wurde in den letzten Jahren vor allem in den Arbeitsgruppen von Power und Robinson zur Stabilisierung von Verbindungen mit ungewöhnlich niedrig koordinierten Atomen genutzt.^[4, 7]

„How Short is a –Ga≡Ga– Triple Bond?“ Mit dieser Frage beginnt der Beitrag über die Synthese und strukturelle Charakterisierung des Digallins **1**, einer Verbindung mit zweifach koordiniertem Gallium und einem nahezu planaren, jedoch nicht linearen C-Ga-Ga-C-Gerüst.^[8] Diese Frage reflektiert möglicherweise einen vorausgegangenen Disput mit Power, der die Ansicht vertritt, die Ga-Ga-Bindungslänge von 232 pm sei zu lang, als daß man sie noch als Dreifachbindung bezeichnen könnte. Auch die C-Ga-Ga-Winkel von 129–134° scheinen ihm eher mit der alternativen



Formulierung als Digallan mit einem freien Elektronenpaar je Galliumatom (**A**) in Einklang zu sein als (**B**)

[*] Dr. K. W. Klinkhammer

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. +711/685-4241
E-mail: kw@anorg55.chemie.uni-stuttgart.de

mit dem Bild einer Dreifachbindung (A).^[19] Woran erkennt man also, ob eine Mehrfachbindung vorliegt? Klassische Kriterien sind: kurze Bindungslänge, hohe Bindungsenergie, große Kraftkonstante und eine charakteristische Geometrie. So ist die C-C-Doppelbindung in Alkenen stets kürzer als die entsprechende Einfachbindung in Alkanen, es kostet mehr Energie, sie zu spalten, und beide Kohlenstoffatome sind trigonal-planar koordiniert. Die C-C-Dreifachbindung ist wiederum kürzer und stärker als eine Doppelbindung, und beide Kohlenstoffatome sind linear koordiniert.

Die theoretische Behandlung mit ab-initio-Methoden zeigt aber eindeutig, daß die Elemente der ersten Achterperiode eine Sonderstellung einnehmen und die genannten Kriterien auf Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementatomen nicht mehr zutreffen müssen.^[10] Ursache hierfür sind die stark unterschiedliche radiale Ausdehnung der s- und p-Valenzorbitale verbunden mit einer geringeren Hybridisierungstendenz sowie die zum Teil erheblich geringeren E-E-Bindungsenergien. Sehr vereinfacht ausgedrückt: Die bei der hypothetischen Bildung der Doppelbindung aus den entsprechenden carbenhomologen Fragmenten frei werdende Energie wird vermindert um den Energiebetrag, der aufgebracht werden muß, die Fragmente R_2E vom Grundzustand (Singulett) in den Valenzzustand (Triplet) zu promovieren. Analoges gilt für die Bildung einer Dreifachbindung aus carbin- oder borylenhomologen Fragmenten. Während die Summe der Promotionsenergien der Carbenfragmente R_2C der C-C-Doppelbindung meist sehr klein im Vergleich zur C-C-Bindungsenergie ist und sogar null sein kann, macht sie für Silylen-, Germylelen- und Stannylenfragmente mehr als die Hälfte der Bindungsenergie der E-E-Doppelbindung aus.^[3] Beim schwersten Element der Gruppe 14, dem Blei, und bei entsprechenden EH-Fragmenten der Gruppe 13 (E = Al, Ga, In, Tl) verhindert die Energiebilanz – zumindest nach dieser einfachen Betrachtungsweise – die Dimerisierung vollständig. Mit der Verminderung der Dimerisierungsenergie gehen auch geometrische Veränderungen einher. Die trigonal-planare oder lineare Koordination der doppelt bzw. dreifach gebundenen Atome wird mit sinkender Dimerisierungsenergie so verzerrt, daß zusätzlich zu einer Dehnung der E-E-Bindung eine Pyramidalisierung oder eine Abwinkelung der $E-EH_2^-$ - bzw. $E-EH$ -Fragmente resultiert.

Die Essenz dieser Betrachtung ist: Weder die Bindungslänge noch die Bindungsstärke oder die Topologie lassen bei Bindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementatomen einen eindeutigen Rückschluß auf die Bindungsordnung zu. Wo ist der Ausweg aus diesem Dilemma? Wenn man über keine eindeutigen, experimentell nachprüfbarer Kriterien mehr verfügt, muß man sich wieder auf die ursprüngliche Definition einer Bindung zurückziehen und die Bindungsverhältnisse mit quantenmechanischen Methoden analysieren und beschreiben: Eine *kovalente* Bindung besteht aus einem Elektronenpaar, das nur an zwei Atomen *lokalisiert* ist; eine *Dreifachbindung* liegt vor, wenn zwei Atome über *drei* kovalente Bindungen aneinander gebunden sind.

Nun sind wir es gewohnt, daß quantenmechanische Rechnungen, die heutzutage meist nach der weitverbreiteten LCAO-Methode (linear combination of atomic orbitals) durchgeführt werden, sogenannte kanonische Molekülorbitale liefern. Dies sind Orbitale mit Koeffizienten an *allen* Atomzentren. Es gibt jedoch

ein sehr einfaches Rechenverfahren, die NBO-Analyse (natural bond orbitals), um die Orbitale in *lokalisierte* Einzentren- und Zweizentrenorbitale entsprechend freien Elektronenpaaren und kovalenten Bindungen zu transformieren.^[11, 12] Dieses Verfahren liefert in den meisten Fällen das gleiche Bild, das wir – gemäß der Oktettregel – mit Bindungsstrichen zu Papier bringen. Für Ethylen und Acetylen erhält man so zwei bzw. drei Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, eine σ - sowie eine bzw. zwei π -Bindungen. Wendet man dieses Verfahren auf das einfachste Digallin $[Ga_2H_2]^{2-}$ an, das sich vom Acetylen durch nichtlineare, *trans*-abgewinkelte H-Ga-Ga-Gruppierungen unterscheidet, so liefert es ebenfalls drei Bindungen zwischen den Galliumatomen: a) Eine σ -Bindung, b) eine „normale“ π -Bindung, gebildet aus den p-Orbitalen senkrecht zur Molekülebene, sowie c) eine „versetzte“ π -Bindung, deren Elektronendichthe-maxima in Richtung eines Galliumatoms verschoben sind (Abb. 1).^[13] Eine genaue Betrachtung zeigt, daß dieses Bild

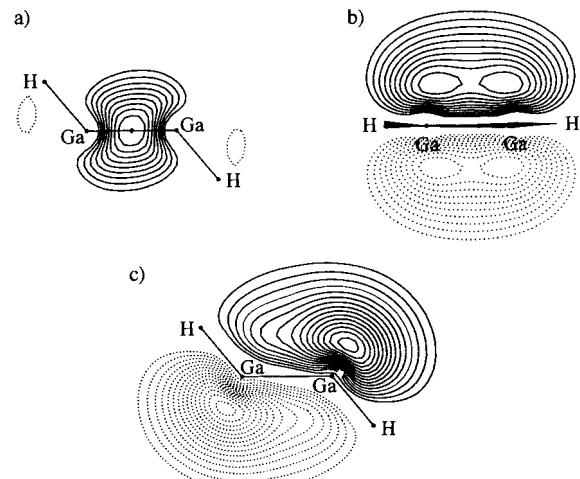


Abb. 1. Aus der NBO-Analyse erhaltene Ga=Ga-Bindungsorbitale. Die unterschiedlichen Vorzeichen der Wellenfunktion sind durch ausgezogene bzw. gepunkte Konturlinien dargestellt. a) σ -Bindung, b) π -Bindung, c) „versetzte“ π -Bindung.

weitgehend einem Bindungsmodell entspricht, das Lappert et al. bereits 1976 für das von ihnen synthetisierte Distannan $[(Me_3Si)_2CH]_2SnSn[CH(SiMe_3)_2]_2$ vorgeschlagen haben, nämlich das einer doppelten Donor-Acceptor-Bindung (Abb. 2).^[14] Im hier beschriebenen Digallin wird diese durch eine zusätzliche π -Bindung schließlich zu einer Ga-Ga-Dreifachbindung erweitert.^[15]

Unabhängig davon, ob man eine rein quantenmechanische, experimentell nicht verifizierbare Definition einer Mehrfachbindung akzeptieren will, ist die bloße Existenz von Verbindungen wie dem Digallin außerordentlich aufregend, gerade weil alther-

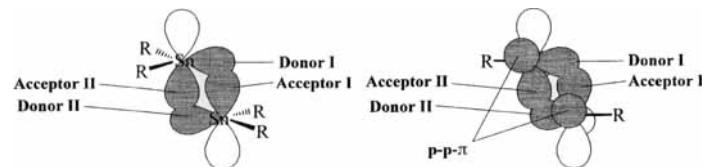


Abb. 2. Darstellung der Bindungsverhältnisse in Sn_2R_4 (links) und $[Ga_2R_2]^{2-}$ (rechts) nach dem Modell der doppelten Donor-Acceptor-Bindung [14].

gebrachte, vermeintlich eindeutige Begriffe und Modelle keine eindeutigen Aussagen mehr zulassen und somit neu überdacht und modifiziert werden müssen. Man darf hoffen, daß die kinetische Stabilisierung mit extrem sperrigen Liganden uns in der nächsten Zeit noch weitere derartig spannende Verbindungen liefert.

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Bindungstheorie · Hauptgruppenelemente · Mehrfachbindungen · Niedervalente Verbindungen

- [1] J. Goubeau, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 3.
- [2] Unter dem aus physikalischer Sicht unglücklich gewählten Begriff der „kinetischen Stabilisierung“ wird in vielen Fällen eine Mischung kinetischer und thermodynamischer Effekte verstanden: einerseits eine Herabsetzung der Zerfalls geschwindigkeit und andererseits eine Destabilisierung der Zerfallsprodukte.
- [3] Übersicht: M. Drieß, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828.
- [4] W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 9; C. Pluta, K.-R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 388; R. J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2983; X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 717; X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578; X.-W. Li, Y. Xie, P. R. Schreiner, K. D. Gripper, R. C. Crittenden, C. F. Campana, G. H. Robinson, H. F. Schaefer III, *Organometallics* **1996**, *15*, 3798.
- [5] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 789; H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebel, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 243.
- [6] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittenden, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471; in diesem Beitrag wurde 1 als „gallyne“ bezeichnet.
- [7] R. S. Simons, L. H. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920; J. J. Ellison, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 263; J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, H. H. Hope, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 49.
- [8] Es treten außerdem noch vorwiegend ionische Wechselwirkungen ($\text{Ga} \cdots \text{Na}$ 308 pm (MW)) zu zwei Natriumatomen auf, die – durch chelatartig koordinierende Arenringe fixiert – zur Verminderung der Abstoßung der gleichnamig geladenen Ga-Atome deutlich beitragen.
- [9] R. Dagani, *Chem. Eng. News*, June 16, **1997**, 9.
- [10] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.
- [11] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct.* **1988**, *169*, 41, zit. Lit.
- [12] Auch die ELF (Elektronen-Lokalisierungs-Funktion) eignet sich hervorragend, um Ergebnisse aus quantenmechanischen Rechnungen mit so anschaulichen Begriffen wie „freies Elektronenpaar“ oder „Bindung“ zu verknüpfen: B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683; A. D. Becke, E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397; A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409; A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *ibid.* **1997**, *109*, 1892 bzw. **1997**, *36*, 1808. Eine Analyse mit dieser Funktion, die die Wahrscheinlichkeit beschreibt, Elektronen entgegengesetzten Spins im gleichen Raumbereich zu finden, ist ebenfalls mit einer Dreifachbindung im Digallin $[\text{Ga}_2\text{H}_2]^{2-}$ in Einklang.
- [13] Die NBO-Analysen wurden von mir mit dem im Gaussian 94 enthaltenen NBO-Modul durchgeführt: NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, implementiert im Gaussian-94-Programmpaket: Gaussian 94, Revision D.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Pittsburgh (PA), 1995. Die Galliumatome wurden mit den implementierten LANL2-Pseudopotentialen beschrieben, für die Wasserstoff-, Gallium- und Kohlenstoffatome wurden Basissätze von Double-Zeta-Qualität verwendet.
- [14] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268; D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387. Doppel- und Dreifachbindungsmodelle, die anstelle der σ - und π -Bindungen äquivalente Bananenbindungen enthalten, können aus den NBOs durch unitäre Transformationen erhalten werden. Eine analoge Beziehung besteht zwischen dem hier abgeleiteten Bindungsmodell für das Digallin $[\text{Ga}_2\text{H}_2]^{2-}$ und dem Modell der (um eine π -Bindung erweiterten) doppelten Donor-Acceptorbindung nach Lappert.
- [15] Detaillierte quantenchemische Untersuchungen zur Bindung in alken- und alkinhomologen Systemen wie E_2H_4 und E_2H_2 führen zu einer analogen Beschreibung. Eine Übersicht dieser Arbeiten bieten Lit. [3] sowie K. Kobayashi, S. Nagase, *Organometallics* **1997**, *16*, 2489, zit. Lit. In der letztgenannten Zeitschrift wird gezeigt, daß durch Einführung sperriger Substituenten in – zu Robinsons Digallin isoelektronische – Disiline (R_2Si_2) die *trans*-abgewinkelte Form zusätzlich stabilisiert wird.