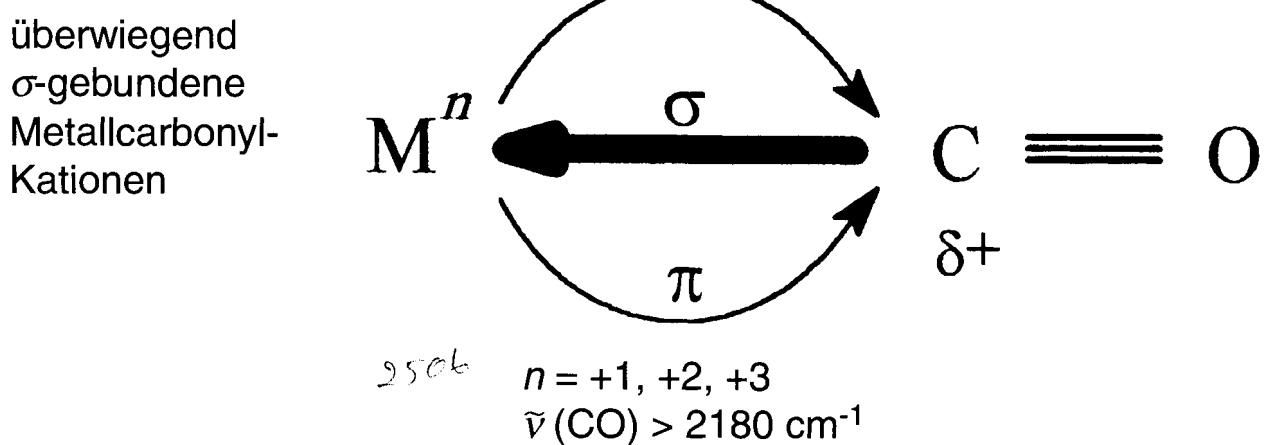
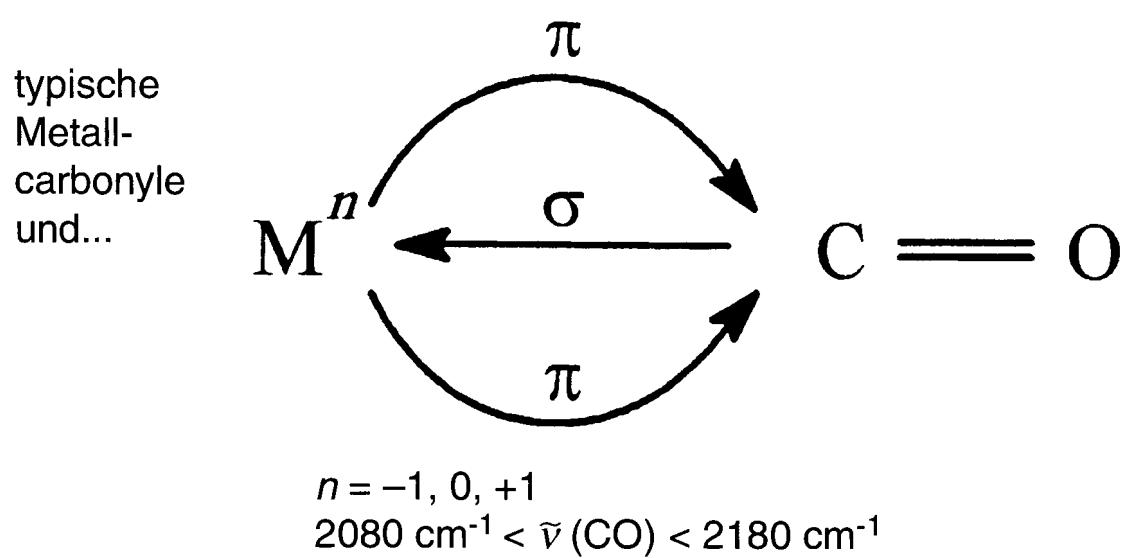
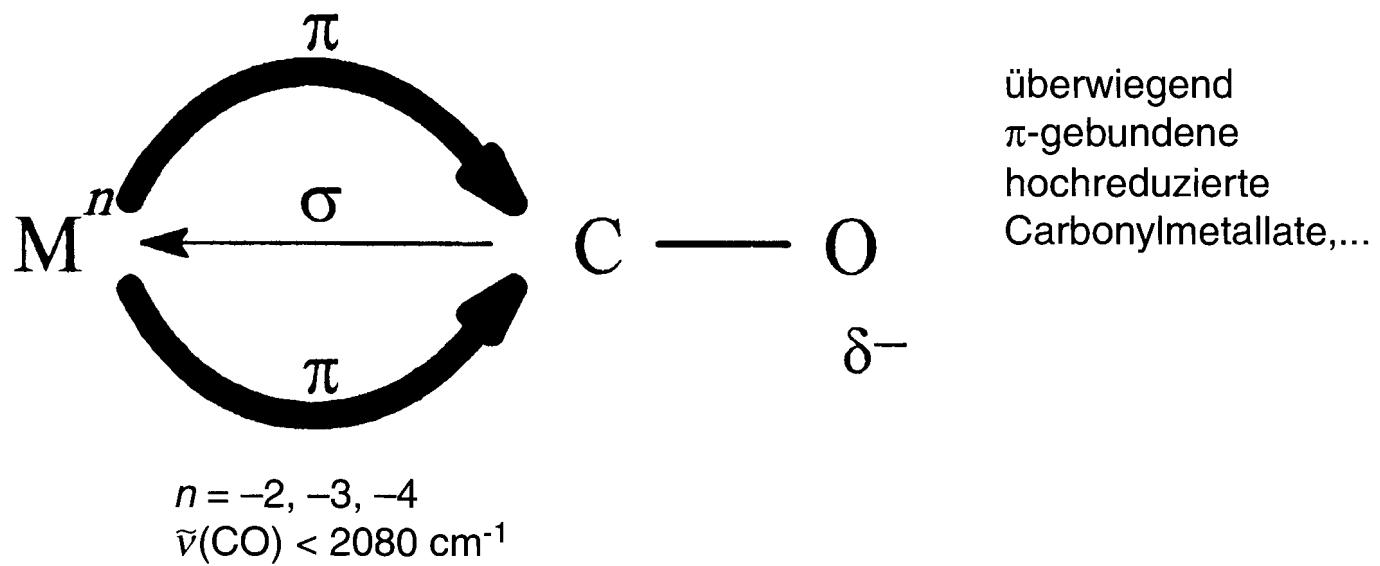


Schematisches Bindungsmodell für...



Homoleptische Carbonylkomplex-Kationen der elektronenreichen Metalle: Bildung in supersauren Medien sowie spektroskopische und strukturelle Charakterisierung**

Helge Willner* und Friedhelm Aubke*

Homoleptische Carbonylkomplex-Kationen der elektronenreichen Metalle der Gruppen 8 bis 12 sind die jüngsten Mitglieder der großen Familie der Carbonyl-Übergangsmetall-Derivate. Sie unterscheiden sich in vielen Aspekten von den typischen Metallcarbonylen. Sie entstehen durch Carbonylierung von Metallsalzen in Supersäuren wie Fluorsulfonsäure und „magischer Säure“, $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$. Thermisch stabile Salze mit $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ als Gegenion werden aus Antimonpentafluorid als Reaktionsmedium erhalten. Sowohl das $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ion als auch supersaure Reaktionsmedien fanden in der metallorganischen Chemie der d-Block-Elemente bisher wenig Anwendung. Ohne Beispiel in der Metallcarbonylchemie sind auch die Koordinationsgeometrien der Kationen mit den Koordinationszahlen 4 (quadra-

tisch-planar) und 2 (linear). Die formalen Oxidationsstufen der Metalle und somit auch die Ladungen der Komplexe reichen von +1 bis +3, so daß CO an das Metall überwiegend σ -gebunden ist und die C-O-Bindung stark polarisiert wird. Die geringe Metall \rightarrow CO- π -Rückbindung und die positive Partialladung am C-Atom äußern sich in langen M-C-Bindungen, kurzen C-O-Bindungen, hohen Wellenzahlen der CO-Streckschwingungen (bis 2300 cm^{-1}) und niedrigen $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen (bis $\delta_{\text{C}} = 121$). Herausragende Beispiele für diese ungewöhnlichen homoleptischen Carbonylkomplex-Kationen sind $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$, das erste Carbonylkomplex-Kation eines p-Block-Metalls, $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$, das erste dreiwertige Carbonylkomplex-Kation, und $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$, das erste mehrfach ge-

ladene Carbonylkomplex-Kation eines 3d-Metalls. Mit diesem Übersichtsartikel wollen wir a) die Anfangsgeschichte kationischer Carbonylmetallverbindungen sowie Verfahren zu ihrer Synthese aufzeigen, b) eine Zusammenfassung des Gebiets der Carbonylkomplex-Kationen geben, das sich in sehr kurzer Zeit rapide entwickelt hat, c) die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der Metall-CO-Bindung diskutieren, d) die besondere Bedeutung, die den Reaktionsmedien und dem $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ion zukommt, herausstellen und e) auf neueste Ergebnisse und zukünftige Entwicklungen hinweisen.

Stichworte: Carbonylkomplexe · Kationen · Supersäuren · Syntheseverfahren · Übergangsmetalle

1. Einleitung

Kohlenstoffmonoxid, CO, ist der wichtigste und vielseitigste Ligand der Organo-Übergangsmetallchemie.^[1] Dieses einfache zweiatomige Molekül kann an eine Vielzahl von geladenen und

ungeladenen Metallatomen, Metallatomclustern, metallorganischen Fragmenten und Oberflächen von Metallen oder Ionenkristallen in ein- oder mehrzähliger Weise binden. Die Produkte reichen von diversen Molekülkomplexen über Adsorbate bis hin zu matrixisierten Molekülen. Die Ursache für die vielseitigen Bindungsmöglichkeiten besteht in der synergistischen Wechselwirkung zwischen der σ -Donorbindung des 5σ -Molekülorbitals von CO zu einem geeigneten Metallatomorbital mit σ -Symmetrie und der π -Rückbindung des Metallatoms in die π^* -Molekülorbitale von CO. Für typische einkernige homoleptische Metallcarbonyle ergeben sich einige Vereinfachungen durch a) die Bindungsart von CO, die nun nur noch einzähnig ist, b) die nahezu strikte Einhaltung der 18-Elektronen-Regel (das 17-Elektronen-Molekül $\text{V}(\text{CO})_6$ ist eine Ausnahme), die eine Voraussage von Molekülstrukturen und Reaktionsverhalten ermöglicht, und c) die Notwendigkeit der Optimierung der synergistischen Bindung, wobei die formale Ladung am Metall niedrig bleibt (normalerweise 0 oder ± 1). Besonders die π -

[*] Prof. Dr. H. Willner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-30167 Hannover
Telefax: Int. + 511/762-3006
E-mail: willner@mbox.acc.uni-hannover.de

Prof. Dr. F. Aubke
Department of Chemistry, The University of British Columbia
Vancouver B. C. V6T1Z1 (Kanada)
Telefax: Int. + 604/8222847
E-mail: aubke@chem.ubc.ca

[**] Anmerkung der Redaktion: Abweichend von der IUPAC-Nomenklatur sind in diesem Beitrag die Formeln der neutralen Koordinationsverbindungen nicht in eckige Klammern eingeschlossen, um den Unterschied zwischen diesen und anderen neutralen molekularen Verbindungen einerseits und ionischen Komplexen sowie Polyanionen andererseits zu betonen.

Rückbindung stabilisiert bei niedrigen formalen Ladungen die M-CO-Bindung.

Infolge dieser Bedingungen sind die typischen Carbonylkomplexe in der Mitte der d-Serie (Gruppe 5 bis 9) anzutreffen und ihre Molekülgeometrien nach der VSEPR-Theorie^[2] voraus- sagbar. Die Geometrien sind hauptsächlich auf drei einfache Typen beschränkt: a) oktaedrische Koordination, $[M(CO)_6]^m$, $m = -1, 0, +1$; b) trigonal-bipyramidal Koordination, $M(CO)_5$, und c) tetraedrische Koordination, $M(CO)_4$.

Nicht für alle diese Strukturtypen gibt es thermisch stabile, isolierbare Verbindungen. Bis 1990 waren nur Carbonylkomplex-Kationen vom Typ $[M(CO)_6]^+$ ($M = Mn, Tc, Re$)^[3, 4] bekannt. Von den neutralen Komplexen $M(CO)_4$ ist nur $Ni(CO)_4$, die älteste Verbindung dieser Gruppe,^[5] bei Raumtemperatur beständig, während die homologen Komplexe $Pd(CO)_4$ und $Pt(CO)_4$ ausschließlich bei tiefer Temperatur in der Matrix exis- tieren.^[6]

In jüngster Zeit hat es zwei Weiterentwicklungen über die typischen Carbonyle hinaus gegeben:

1) Viele neue „hochreduzierte“ Metallcarbonyl-Anionen lassen sich durch chemische Reduktion in basischen Lösungsmitteln erhalten.^[7] Sie sind vom allgemeinen Typ $[M(CO)_n]^{m-}$, wobei M ein Element der Gruppen 4 bis 9 ist. Die Oxidationsstufen/Ionenladungen m liegen zwischen –2 und –4, die Koordinationszahlen n zwischen 3 und 6. Die Molekül- geometrien ähneln denen typischer Carbonylverbindungen (oktaedrisch, trigonal-bipyramidal und tetraedrisch). Ferner wurden trigonal-planare Anionen des Typs $[M(CO)_3]^{3-}$ ($M = Co, Rh, Ir$) beschrieben.^[7] Alle diese hochreduzierten Carbonylmetallate befolgen die 18-Elektronen-Regel und bilden mit den

typischen Carbonylmetallaten $[M(CO)_n]^-$ (M = Element der Gruppen 5, 7, 9; n = 6, 5, 4) und $[M(CO)_4]^{2-}$ (M = Fe, Ru, Os) die größte Gruppe der einkernigen homoleptischen Carbonylkomplexe.

2) Völlig neue homoleptische Carbonylkomplex-Kationen, über die kürzlich in dieser Zeitschrift ein Highlight erschien,^[8] lassen sich in supersäuren Medien^[9] erhalten.^[10] Es sind dies Kationen des Typs $[M(CO)_n]^{m+}$, wobei M ein Element der Gruppe 8 bis 11, n = 6 (oktaedrisch)^[12-14], 4 (quadratisch-planar),^[15] oder 2 (linear)^[11, 16] und m = 1, 2 oder 3 ist. Diese Kationen bilden mit $[Sb_2F_{11}]^-$ als Gegenion isolierbare thermisch stabile Salze. Mit $[Hg_2(CO)_2]^{2+}$ (n = 1, 2)^[11] wurde zum ersten Mal der Rahmen der Übergangsmetalle gesprengt.

Die Metallcarbonyl-Kationen weisen zwei Besonderheiten auf: a) Kationen mit den Elektronenkonfigurationen d^8 und d^{10} sind quadratisch-planar bzw. linear; diese Geometrien sind in der Metallcarbonylchemie ohne Beispiel. b) Die Zahl der Valenzelektronen von 16 bzw. 14 widerspricht der Edelgasregel.

Zu dieser Gruppe kann man auch die typischen Carbonylkomplex-Kationen $[M(CO)_6]^+$ (M = Mn, Tc, Re) zählen, die seit 1961 bekannt sind. In Tabelle 1 sind alle bekannten einkernigen Metallcarbonylkomplexe aufgeführt. Sie sind in typische Metallcarbonyle, hochreduzierte Carbonylmetallate^[7] und homoyleptische Metallcarbonyl-Kationen^[9] unterteilt. Schließt man die Carbonylkomplexe von Kupfer und Silber mit ein, so bilden alle d-Block-Metalle mit Ausnahme der der Gruppe 3 (Sc, Y, La) mindestens eine Art einer Carbonylverbindung. Zusätzlich zu diesen Einkernkomplexen wurden bisher zwei zweikernige Kationen, lineares $[Hg_2(CO)_2]^{2+}$ ^[11] und cyclisches

Helge Willner, geboren 1947 in Hamm, Westfalen, absolvierte eine Laborantenlehre und die Ingenieurschule in Essen, bevor er das Chemiestudium an der Universität Münster aufnahm und 1971 abschloß. Bis 1974 fertigte er bei H. J. Becher eine Dissertation über Schwingungsspektren dotierter Ionenkristalle an. Anschließend ging er an die Universität Bochum zu A. Haas, um dort Arbeiten über Matrixisolations-Spektroskopie und Fluorchemie anzufertigen. Kenntnisse über spezielle Matrixtechniken erwarb er 1977 bei L. Andrews, Charlottesville (USA). 1981 erfolgte die Habilitation in Bochum über binäre Schwefel- und Selenfluoride, und 1982 wurde er als Professor für Anorganische Chemie an die Universität Hannover berufen. Während eines Forschungsfreisemesters 1989 bei F. Aubke, Vancouver (Kanada), bei dem sein Interesse für Supersäuren geweckt wurde, legte er durch die Entdeckung des $[Au(CO)_2]^+$ -Ions die Grundlagen für diesen Aufsatz. Seine Hauptarbeitsgebiete sind die Matrixisolations-Spektroskopie von kleinen reaktiven Molekülen, insbesondere aus dem Bereich der Atmosphären- und Fluorchemie, sowie seit acht Jahren die Koordinationschemie in supersäuren Medien.

Friedhelm (Felix) Aubke, geboren 1932 in Herne, Westfalen, studierte Chemie an der Technischen Hochschule Aachen, wo er bei M. Schmeisser 1962 promovierte. Nach Forschungsarbeiten bei G. H. Cady in Seattle, WA (USA), und bei R. J. Gillespie in Hamilton, ON (Kanada), begann er 1966 seine Laufbahn als akademischer Lehrer an der University of British Columbia, Vancouver (Kanada), wo er seit 1978 als Full Professor tätig ist. In seinen Forschungsvorhaben befaßte er sich mit der Entwicklung neuer supersaurer Systeme, deren Anwendung bei der Bildung ungewöhnlicher, stark elektrophiler Nichtmetall-, Metall- und Organometall-Kationen sowie deren anschließender spektroskopischer und struktureller Untersuchung. Er ist Träger des Killam Senior Faculty Research Fellowship (1987) und des Alexander-von-Humboldt-Forschungspreises (1995). Er war Gastgeber des 10. (1982) und des 15. International Symposium on Fluorine Chemistry in Vancouver (1997).



H. Willner



F. Aubke

Tabelle 1. Einkernige homoleptische Metallcarbonylkomplexe, die unter Normalbedingungen stabil sind.

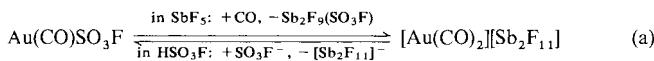
4	5	6	7	8	Gruppe	9	10	11	12
typische Metallcarbonylkomplexe									
[V(CO) ₆] ⁻	Cr(CO) ₆	[Mn(CO) ₆] ⁻	[Fe(CO) ₆] ²⁻	[Co(CO) ₆] ⁻	Ni(CO) ₄				
V(CO) ₆		[Mn(CO) ₆] ⁺	Fe(CO) ₅						
[Nb(CO) ₆] ⁻	Mo(CO) ₆	[Te(CO) ₆] ⁻	[Ru(CO) ₆] ²⁻	[Rh(CO) ₆] ⁻					
[Ta(CO) ₆] ⁻	W(CO) ₆	[Re(CO) ₆] ⁻	[Os(CO) ₆] ²⁻	[Ir(CO) ₆] ⁻					
		[Re(CO) ₆] ⁺	Os(CO) ₅						
hochreduzierte Carbonylate[7]									
[Ti(CO) ₄] ²⁻	[V(CO) ₅] ³⁻	[Cr(CO) ₄] ⁴⁻	[Mn(CO) ₄] ³⁻	[a]	[Co(CO) ₃] ³⁻				
[Zr(CO) ₄] ²⁻	[Nb(CO) ₅] ³⁻	[Mo(CO) ₄] ⁴⁻	[a]	[a]	[Rh(CO) ₃] ³⁻				
[Hf(CO) ₄] ²⁻	[Ta(CO) ₅] ³⁻	[W(CO) ₄] ⁴⁻	[Re(CO) ₄] ³⁻	[a]	[Ir(CO) ₃] ³⁻				
Carbonylkomplex-Kationen									
			[Fe(CO) ₆] ²⁺	[Ru(CO) ₆] ²⁺	[Pd(CO) ₄] ²⁺	[Cu(CO) _n] ⁺ [b]			
			[Os(CO) ₆] ²⁺	[Ir(CO) ₆] ³⁺	[Pt(CO) ₄] ²⁺	[Ag(CO) _m] ⁺ [c]			
						[Au(CO) ₂] ⁺	[Hg(CO) ₂] ²⁺		

[a] [M(CO)₄]²⁻-Komplexe mit M = Fe, Ru, Os gelten als typisch; zu erwarten sind [M(CO)₃]⁴⁻. [b] n = 1–4, thermisch instabil. [c] m = 1–3, thermisch instabil.

[Pd₂(μ-CO)₂]²⁺,^[17] aus einer SbF₅-Suspension bzw. HSO₃F-Lösung isoliert.

Während alle homoleptischen Carbonylkomplex-Kationen in „magischer Säure“ HSO₃F/SbF₅^[9a, b] existieren, ist das Autoionisationsion SO₃F⁻ in der Protonensäure HSO₃F hinreichend nucleophil, um CO in den Carbonylkomplex-Kationen teilweise zu verdrängen. So entstehen Verbindungen des Typs M(CO)_n(SO₃F)_n (n = 1, 2, 3), in denen die Fluorsulfatgruppen über ein Sauerstoffatom kovalent an M gebunden sind. Beispiele hierfür sind Au(CO)SO₃F^[16a], M(CO)₂(SO₃F)₂ (M = Pd, Pt)^[18] und Ir(CO)₃(SO₃F)₃.^[19] Diese Komplexe wurden aus drei Gründen in die Übersicht aufgenommen:

- 1) Die spektroskopischen und Bindungseigenschaften sind denen der entsprechenden homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen ähnlich.
- 2) Die Molekülstrukturen von *cis*-Pd(CO)₂(SO₃F)₂,^[18b] *mer*-Ir(CO)₃(SO₃F)₃^[19] und *cyclo*-[Pd₂(μ-CO)₂](SO₃F)₂^[17] sind bekannt und ergeben nützliche Strukturinformationen.
- 3) Die meisten Metallcarbonyl-Fluorsulfate lassen sich durch Solvolyse in flüssigem SbF₅ unter CO-Atmosphäre problemlos in die entsprechenden [Sb₂F₁₁]⁻-Salze überführen.^[15, 16b] Die Beziehung zwischen der SO₃F- und der Sb₂F₁₁-Gruppe wird im folgenden am Beispiel des Paars Au(CO)SO₃F/[Au(CO)₂][Sb₂F₁₁] [Gl. (a)] erläutert.



Die Verwendung von Antimonpentafluorid als alleinigem Reaktionsmedium für Carbonylierungen^[20] und der Einsatz von binären Metallfluorsulfaten und -halogeniden als Ausgangsverbindungen^[21] haben inzwischen die Bedeutung der Metallcarbonyl-Fluorsulfate als Vorstufen bei der Synthese von Salzen mit Metallcarbonyl-Kationen zurückgedrängt. In einigen Fällen wird wasserfreie Flußsäure als Reaktionsmedium zur Bildung von Metallcarbonyl-Fluoride verwendet. Einige dieser Fluoride, die hier ebenfalls behandelt werden, z. B. Ir(CO)₃F₃,^[22] haben Fluorsulfat-Analoga wie Ir(CO)₃(SO₃F)₃.^[19]

1.1. Geschichte der homoleptischen Carbonylkomplex-Kationen elektronenreicher Metalle

Viele sind der Ansicht, daß die zufällige Entdeckung von Ni(CO)₄ durch Mond, Langer und Quincke im Jahre 1890^[15] den Beginn der Metalcarbonylchemie markiert.^[23] Die metallorganische Chemie des Kohlenstoffmonoxids wurde seitdem durch die Beiträge von Hieber und Mitarbeitern intensiv weiterentwickelt^[24, 25] und bildet heute einen wesentlichen Bestandteil der modernen Übergangsmetallchemie.^[1, 26, 27]

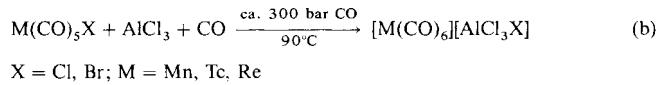
Weniger bekannt ist eine frühere, ebenfalls zufällige Entdeckung aus dem Jahre 1868 durch Paul Schützenberger.^[28, 29] Beim Versuch, CO mit Cl₂ mit erhitztem Platin als Katalysator zu COCl₂ umzusetzen, konnte er drei Carbonylchloride des zweiwertigen Platins mit den Zusammensetzungen Pt(CO)₂Cl₂, Pt₂(CO)₄Cl₄ und Pt₂(CO)₃Cl₄ isolieren und identifizieren.^[29] In dem inzwischen sehr gut untersuchten *cis*-Pt(CO)₂Cl₂ ist CO an Pt^{II} überwiegend σ-gebunden.^[30] In der Folgezeit durchgeföhrte systematische Untersuchungen dieser als CO-Addukte an Übergangsmetallchloride angesehenen Verbindungen durch Manchot und Mitarbeiter lieferten drei wichtige Beiträge:

- 1) die Bestätigung^[31a] der von Schützenberger beschriebenen Platin carbonylchloride^[28, 29] und die Entdeckung des ersten Carbonylderivats von Palladium mit der Zusammensetzung Pd(CO)Cl₂;^[31b]
- 2) die Synthese des ersten Carbonylderivats von Gold, Au(CO)Cl,^[32] dessen Struktur inzwischen bekannt ist;^[33] dieses einfache vieratomige Molekül blieb über 65 Jahre hinweg der einzige einkernige Gold(I)-Carbonylkomplex;
- 3) die erstmalige Verwendung einer starken Protonensäure (konz. H₂SO₄) beim Versuch, Carbonylkomplex-Kationen von Silber herzustellen.^[34]

Vieles über diese frühen Arbeiten wurde von Bruce,^[35] Tripathi et al.,^[36a] sowie Vargaftik et al.,^[36b] zusammengefaßt. Neuere Arbeiten auf dem Gebiet dieser Edelmetallcarbonyl-Halogene wurden von Goggin et al.^[30] sowie von Calderazzo et al.^[37–39] durchgeführt.

In der Zwischenzeit zeigte sich, daß zwischen Schützenbergers Pt(CO)₂Cl₂^[28, 29] und dem homoleptischen Kation

[Pt(CO)₄]²⁺^[15] eine formale Beziehung besteht.^[40] Die ersten thermisch stabilen homoleptischen Carbonylkomplex-Kationen des Typs [M(CO)₆]⁺ (M = Mn^[41], Tc,^[42] Re^[43]) wurden jedoch von Fischer, Hieber und Mitarbeitern 1961 entdeckt. Sie wurden aus M(CO)₅X (X = Cl oder Br) durch Halogenidabstraktion mit Lewis-Säuren bei hoher Temperatur und hohem CO-Druck synthetisiert [Gl. (b)].



Detaillierte schwingungsspektroskopische Untersuchungen haben ergeben, daß diese Kationen oktaedrisch aufgebaut sind.^[44, 45] Spätere Versuche, diese Synthesemethode auf Metallcarbonyl-Halogenide der 8. Gruppe, M(CO)₄X₂^[46, 47] (M = Fe, Os; X = Cl, Br), auszudehnen, schienen die entsprechenden zweifach geladenen Kationen [M(CO)₆]²⁺ (M = Fe, Os) mit [AlX₄]⁻ (X = Cl, Br) als Gegenion zu geben.^[43a] Nach wenigen Jahren wurden jedoch diese und auch andere Berichte über die Synthese von [Fe(CO)₆]²⁺^[48] widerrufen.^[49] Erst 35 Jahre später^[43a] konnten sowohl [Os(CO)₆]²⁺ und [Ru(CO)₆]²⁺^[12] als auch [Fe(CO)₆]²⁺^[13] als thermisch stabile [Sb₂F₁₁]⁻-Salze ($T_{\text{Zers.}} > 100^\circ\text{C}$) erhalten werden. Ihre Synthese erforderte die Entwicklung einer neuen Carbonylierungsmethode in supersauren Reaktionsmedien.^[8] Wieder – wie bei der Entdeckung von Ni(CO)₄ und der ersten Synthese von Pt(CO)₂Cl₂ – markierte eine Zufallsentdeckung den Anfang. Versuche, das zuvor im interstellaren Raum entdeckte [HCO]⁺-Ion^[50, 51] in der konjuguierten Supersäure HSO₃F/Au(SO₃F)₃^[52] durch Protonierung von CO zu erhalten, führten zur reduktiven Carbonylierung von Au(SO₃F)₃ zum ersten homoleptischen Edelmetallcarbonyl-Kation, [Au(CO)]⁺,^[16a] das zunächst in Lösung und später als thermisch stabiles Salz [Au(CO)₂][Sb₂F₁₁]^[16b] erhalten wurde. Die seit dieser Zeit erzielten Fortschritte in der Chemie homoleptischer Metallcarbonyle werden im folgenden diskutiert. Das Molekülion [HCO]⁺ erhielt interessanterweise für Bindungsdiskussionen in Metallcarbonyl-Kationen große Bedeutung. Seine CO-Kraftkonstante von $21.3 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$ ^[50c] ist als Grenzwert für die stärkste C-O-Bindung in Carbonylkomplex-Kationen ohne jegliche π -Rückbindung anzusehen. Der Wechsel von der ionisierenden Protoneensäure HSO₃F und der magischen Säure HSO₃F/SbF₅ zu flüssigem SbF₅ als einzigm Reaktionsmedium machte schließlich die problemlose Herstellung mehrfach geladener Carbonylkomplex-Kationen wie [M(CO)₆]²⁺ (M = Fe,^[13] Ru,^[12] Os^[12]) und [Ir(CO)₆]³⁺,^[14] die alle in HSO₃F nicht existent sind, möglich.

1.2. Neuere Entwicklungen kationischer Carbonylkomplexe und die Zielsetzung dieses Aufsatzes

Neben den bereits genannten Carbonylkomplex-Kationen haben auch die kationischen Carbonylkomplexe von Silber und Kupfer, die von geringer thermischer Stabilität sind, einen Bezug zu diesem Aufsatz.

Die Silber(I)-Carbonylkomplex-Kationen [Ag(CO)]⁺ ($n = 1-3$)^[53-56] existieren mit komplexen Teflato-Gegenionen wie [B(OTeF₅)₄]⁻ oder [Nb(OTeF₅)₆]⁻. Sie entstehen durch CO-Addition an die entsprechenden Silber(I)-Salze, sind aber unter

Normalbedingungen nicht stabil und geben spontan CO ab.^[56] Trotzdem gelang es durch Röntgenbeugung an Einkristallen bei -125°C die Molekülstrukturen von Ag(CO)[B(OTeF₅)₄] und [Ag(CO)₂][B(OTeF₅)₄], aufzuklären.^[53, 56]

Kationische Kupfer(I)-Carbonylkomplexe haben eine lange Geschichte und sind als Carbonylierungskatalysatoren von Bedeutung.^[9b, 35] Interessant ist, daß sich Kationen wie [Cu(CO)_n]⁺ ($n = 1-4$) oder [Ag(CO)₂]⁺ in starken Protonensäuren wie HSO₃F und HSO₃CF₃ bilden.^[57] Mit dem Fluor-anion [AsF₆]⁻ entsteht das isolierbare Salz [Cu(CO)][AsF₆]^[58], das – entsprechend einer neueren Arbeit – bei 0.3 bar CO-Druck bis zur Zusammensetzung [Cu(CO)_n]⁺ ($n = 2, 3$) weiteres Kohlenmonoxid aufnehmen kann.^[59] Strukturelle Charakterisierungen sind bisher auf Cu(CO)Cl^[60] beschränkt. Ein Vergleich der Molekülstrukturen von CO-Addukten für alle drei Metalle der Gruppe 11 ist für Tris(pyrazolyl)borat-Komplexe des Typs [HB(3,5-(CF₃)₂Pz)₃]M(CO) (M = Cu,^[61] Ag,^[62] Au^[63]) möglich. Außerdem sind Strukturvergleiche mit ähnlichen Verbindungen aus dem Cambridge Data Index^[64] nützlich. Beobachtete Bindungslängen lassen sich mit Bindungsordnungen in Beziehung setzen.^[65, 66] Die Längen interionischer und intermolekularer sekundäre Bindungen gemäß der Definition von Alcock^[67] können mit der Summe der van-der-Waals-Radien^[68] verglichen werden.

Unter den homoleptischen Carbonylkomplex-Kationen bilden die oktaedrischen Komplexe [M(CO)₆]^{m+} (n = 1, M = Mn, Tc, Re,^[4-43] n = 2, M = Fe,^[13] Ru, Os^[12]; n = 3, M = Ir,^[14] Fe^[13]) die größte Gruppe. Sowohl die neutralen Komplexe M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) als auch die Carbonylmetallate [M(CO)₆]⁻ (M = V, Nb, Ta)^[69, 70] und [M(CO)₆]²⁻ (M = Ti, Zr, Hf)^[71] sind bekannt. Die spektroskopischen Eigenschaften dieser isosteren Komplexe werden in diesem Aufsatz miteinander verglichen.

Da CO und das CN⁻-Ion isoelektronisch sind, bieten sich Vergleiche zwischen den Metallcarbonyl-Kationen und den entsprechenden Cyanometallat-Anionen an. Von fast allen d-Block-Metallen, insbesondere aber von den späteren Übergangsmetallen, sind Cyanokomplexe bekannt.^[72, 73] Für alle bisher charakterisierten einkernigen homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen gibt es entsprechende isostere anionische Cyanokomplexe. Nur das dem [Hg(CO)₂]²⁺^[11] entsprechende Hg(CN)₂^[74] ist neutral. Die spektroskopischen Eigenschaften der Cyanokomplexe wurden eingehend untersucht.^[75]

Die Bildung thermisch stabiler Salze mit [M(CN)_n]^{(m-n)-}-Ionen (m : Oxidationsstufe des Metalls) ist in vielen Lösungsmitteln und mit einer großen Zahl von Gegenionen möglich. Dagegen lassen sich die homoleptischen Carbonylkomplex-Kationen bisher nur mit dem [Sb₂F₁₁]⁻-Ion, das in SbF₅ gebildet wird, stabilisieren. Die Gründe für diese Sonderstellung des [Sb₂F₁₁]⁻-Ions werden in Abschnitt 2.1.3 diskutiert.

Es sind wesentlich mehr Cyanometallat-Anionen^[72, 73] als homoleptische Metallcarbonyl-Kationen bekannt. Das chemische Verhalten der etablierten Cyanokomplexe wurde bereits intensiv untersucht, während die Chemie der neuen [M(CO)_n]^{m+}-Spezies noch weiter zu erforschen ist. So ist das gelbe Blutlauengensalz K₄[Fe(CN)₆]₃H₂O seit 1752 bekannt,^[76] die Synthese von [Fe(CO)₆][Sb₂F₁₁]₂ gelang dagegen erst 1996.^[13]

Die gemeinsamen Merkmale der beiden Komplexarten mit entgegengesetzter Ionenladung betreffen strukturelle und spek-

troskopische Eigenschaften. Diese sind auf ähnliche Bindungsverhältnisse zwischen CN^- bzw. CO und dem Metallion M^{n+} ($n = 1, 2, 3$) – eine überwiegende σ -Donorbindung vom Ligand zum Metallion und eine geringe π -Rückbindung – zurückzuführen. Besonders deutlich zeigt sich dies in den Wellenzahlen der CX-Streckschwingungen ($X = \text{O}, \text{N}$) oder den Kraftkonstanten, die in den folgenden Abschnitten verglichen und diskutiert werden.

Die überwiegend σ -gebundenes CO aufweisenden Metallcarbonyl-Kationen sind nicht die einzigen Beispiele für diesen Bindungstyp. In einem früheren Übersichtsartikel^[10b] wurden einige andere Beispiele wie $\text{BH}_3 \cdot \text{CO}$ ^[77] und $[\text{HCO}]^+$ ^[50, 51] diskutiert, in denen CO an ein Hauptgruppenelement koordiniert ist. In den letzten Jahren erschienen zahlreiche Berichte über CO-Addukte an Oberflächen von Ionenkristallen und an mit Übergangsmetallionen dotierten Zeolithen, bei denen chemisorbiertes CO als Oberflächensonde fungiert.^[78]

Ebenfalls gut dokumentiert ist die Verwendung von solvatisierten Cu^+ - und Ag^+ -Carbonylkomplex-Kationen in starken Protonensäuren, auch HSO_3F , für Carbonylierungen.^[57] Alle diese Aspekte wurden bereits zusammengefaßt^[10b] und sind hier nicht weiter berücksichtigt.

Es seien noch neuere Berichte über CO-Addukte einiger metallorganischer Lewis-Säuren des Typs $L_n\text{M}$ ($n = 2, 3$; $L = \text{Cp}$ ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), Cp^* ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$); $\text{M} = \text{d}^0$ -Metallion, Actinoid, Hauptgruppenmetall) erwähnt.^[79] Von diesen Carbonylverbindungen ist $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ^[79a] bei Raumtemperatur stabil. Bei $[\text{R}_2\text{Zr}(\eta\text{-COMe})(\text{CO})][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ^[79b] ($\text{R} = \text{Cp}, \text{Cp}^*$) betragen die Wellenzahlen der CO-Streckschwingung 2105 bzw. 2176 cm^{-1} . Nach Fenske-Hall-Molekülorbital-Berechnungen^[80] findet man in diesen Metall-CO-Bindungen überwiegend σ -Donorbindungsanteile und trotz der d^0 -Elektronenkonfiguration wenig π -Rückbindung. Bemerkenswert sind auch Addukte vom Typ $\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{CO})$ ($\text{M} = \text{Si},$ ^[81] Ca ^{[82]) und die erste isolierte Urancarbonylverbindung, $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{CO})$.^[83] Diese Beispiele weisen auf faszinierende Entwicklungen in der Metallcarbonylchemie hin^[40] und unterstreichen die große Vielseitigkeit von CO als Ligand.}

Anders als bei den homoleptischen Carbonylkomplex-Kationen ist bei diesen Carbonylverbindungen die thermische Stabilität häufig gering, die CO-Addition reversibel und die M-CO-Bindung durch andere Liganden, besonders Cp^* , stabilisiert. Die Entwicklung, die zu diesen neuen Komplexen^[79, 81–83] führte, beginnt mit der Verwendung von Cp^* ^[84, 85] und folgt klassischen Wegen und Methoden der metallorganischen Chemie. Die Synthese homoleptischer Carbonylkomplex-Kationen ist dagegen durch den Einsatz von supersauren Medien möglich, die nachfolgend behandelt werden.

2. Diskussion

2.1. Supersaure Reaktionsmedien

In der Übergangsmetallcarbonylchemie wurden saure Medien bisher – bis auf drei Ausnahmen – nur gelegentlich verwendet.

1) Starke Protonensäuren wie H_2SO_4 und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ werden gelegentlich zur Bildung metallorganischer Kationen durch Protonierung entsprechender Substrate eingesetzt.^[3, 4, 86]

2) Ausgewählte Lewis-Säuren wie $\text{BF}_3(\text{g})$ und AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) dienen der Halogenidabstraktion.^[3, 4, 41–43] Die Anionen starker Säuren oder Supersäuren vom Typ $[\text{EF}_6]^-$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) und andere werden zur Stabilisierung metallorganischer Kationen durch Metathesreaktionen eingeführt. Über ihre Verwendung wurde bereits berichtet.^[3, 4]

3) Der Einsatz von Supersäuren als Reaktionsmedium in der Synthese war bisher die Domäne der anorganischen Hauptgruppenchemie und der organischen Chemie.^[9] In der Metallcarbonylchemie kamen Supersäuren nur gelegentlich bei der Herstellung reaktiver Kationen von Ag^+ und Cu^+ als Katalysatoren^[9b, 57] zum Einsatz.

Die erste erfolgreiche Synthese eines homoleptischen Metallcarbonyl-Kations, $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$,^[16] gelang durch die Verwendung der klassischen Brønsted-Supersäure HSO_3F ^[9] und der molekularen Supersäure SbF_5 . Diese beiden Supersäuren und die Kombination beider, die konjugierte Supersäure $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ (magische Säure),^[9] sind die einzigen Supersäuren, die wir zur Herstellung homoleptischer Metallcarbonyl-Kationen einsetzen.

2.1.1. Fluorsulfonsäure, HSO_3F

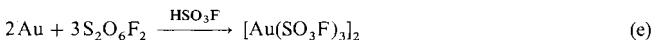
Die Säure/Base-Eigenschaften von HSO_3F lassen sich am besten durch das Autoionisations-Gleichgewicht (c) beschreiben.



Die spezifische Leitfähigkeit von HSO_3F beträgt bei 25 °C $1.08 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.^[87a] Seine Verwendungsgrenzen sind durch das Protonierungsvermögen von $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ und die Nucleophilie von SO_3F^- bedingt. Elektrophile Kationen existieren in HSO_3F , sofern sie nicht von $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ weiter protoniert oder von SO_3F^- angegriffen werden. Fluorsulfonsäure ist aus praktischen und chemischen Gründen für Carbonylierungen ein sehr geeignetes Lösungsmittel. In der Praxis ist der weite Flüssigbereich (Schmp. – 89 °C, Sdp. 163 °C) für Tieftemperaturstudien und Reaktionen bei hohen Temperaturen wichtig. Bei Raumtemperatur und darunter reagiert HSO_3F mit Glas nicht. Bei erhöhter Temperatur tritt jedoch eine Dissoziation entsprechend Gleichung (d) ein, wodurch Glasgeräte angegriffen werden.



fen werden. Die große Dielektrizitätskonstante ϵ^{25} von etwa 120^[87] macht HSO_3F zu einem ausgezeichneten ionisierenden Lösungsmittel. HSO_3F ist kommerziell erhältlich, muß aber vor Gebrauch gereinigt werden.^[87d] Auch chemisch gesehen weist HSO_3F einige Besonderheiten auf: Es ist z. B. mit Bis(fluorsulfuryl)peroxid, $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$, vollständig mischbar. Dieses erstmals 1957 von Dudley und Cady^[88] hergestellte Reagens kann durch katalytische Fluorierung von SO_3 bequem und sicher erhalten werden.^[89] Die Lösungen von $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ in HSO_3F sind sowohl stark oxidierend als auch ionisierend.^[90] Sie ermöglichen die einfache Synthese vieler binärer Fluorsulfate der späteren Übergangsmetalle,^[91] wie dies an der Synthese von $[\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_3]_2$ ^[52] erläutert wird [Gl. (e)].



Der Bezug zu den homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen wird deutlich, wenn man bedenkt, daß die Carbonylkomplex-Kationen von Hg^{II} ^[11] Au^{I} ^[16] M^{II} ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$)^[15] und M'^{II} ($\text{M}' = \text{Ru}, \text{Os}$)^[12] aus den entsprechenden Metallfluorsulfat-Vorstufen synthetisiert wurden. Diese werden durch Oxidation der Metallpulver mit $\text{HSO}_3\text{F}/\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ gebildet.^[91] Offensichtlich ist HSO_3F auch ein ausgezeichnetes Lösungsmittel zum Züchten von Einkristallen. Die kürzlich beschriebenen Einkristallstrukturen der polymeren Verbindungen $[\text{SbF}_2(\text{SO}_3\text{F})]_x$, $[\text{SbF}(\text{SO}_3\text{F})_2]_x$ und $[\text{Sb}(\text{SO}_3\text{F})_3]_x$ machen dies deutlich.^[92] So mit ist es sehr bequem, das gleiche Lösungsmittel (HSO_3F) sowohl für die Synthese der Metallfluorsulfate als auch für die anschließende Überführung in die homoleptischen Carbonylkomplex-Kationen und für die Kristallzucht zu verwenden. Überschüssiges $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ ist im Vakuum einfach zu entfernen. Zurückbleibende Spuren reagieren mit CO ^[16a] [Gl. (f)]. CO_2 und $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ entstehen auch bei der reduktiven Carbonylierung von Metallfluorsulfaten als Folgeprodukte der thermischen Zersetzung des Phosgen-Analogons $\text{OC}(\text{SO}_3\text{F})_2$.^[93]



Obwohl die Löslichkeit von CO in HSO_3F gering ist (weniger als 0.01 M bei 1 bar CO und 25 °C^[16a]), erfolgen Carbonylierungen in Supersäuren bei 25–60 °C und bei einem CO-Druck von ca. 1 bar gewöhnlich innerhalb weniger Stunden. Diese Reaktionsbedingungen stehen in bemerkenswertem Gegensatz zu denen der Synthesen von $[\text{M}(\text{CO})_6][\text{AlX}_4]$ ($\text{M} = \text{Mn}$,^[41] Tc ,^[42] Re ,^[43] X = Cl, Br), die 300–320 bar CO und Temperaturen von ca. 90 °C erfordern.

Verglichen mit Fluorsulfonsäure wurde die gleich starke wasserfreie Flußsäure wahrscheinlich aus praktischen Gründen in der Synthese von Übergangsmetallcarbonylen bisher wenig verwendet. Zwei Beispiele für Anwendungen zur Synthese sind die oxidative Carbonylierung von Gold durch UF_6 in HF zu $[\text{Au}(\text{CO})_2][\text{UF}_6]$ ^[94a] und die Fluorierung von $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ durch XeF_2 in HF zu $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{F}_3$.^[22] Diesbezüglich sind auch IR-Matrix-Untersuchungen mit den isomeren Molekülkomplexen $\text{FH}\cdots\text{CO}$ **1** und $\text{FH}\cdots\text{OC}$ **2** wichtig.^[94b] Die beobachteten Verschiebungen $\Delta\nu(\text{CO})$ gegenüber matrixisoliertem CO von + 24 cm⁻¹ für **1** und – 9 cm⁻¹ für **2** sowie die niedrige Wellenzahl der Schwingung der beiden Molekülbestandteile HF und CO gegeneinander (für beide Isomere ca. 100 cm⁻¹) zeigen, daß die Wasserstoffbrückenbindung schwach ist. Damit wird die geringe Löslichkeit von CO in starken Protonsäuren verständlich. Die jeweiligen Verschiebungen $\Delta\nu(\text{CO})$ sind auf die unterschiedliche Polarisierung der CO-Bindung in **1** und **2** analog zu HCO^+ und COH^+ ^[94d] zurückzuführen.^[94c] Die ungewöhnlich hohen CO-Wellenzahlen in den Metallcarbonyl-Kationen sprechen eindeutig für C-koordinierte CO-Liganden. Diese Ansicht ist darüber hinaus im Einklang mit den inzwischen bekannt gewordenen Strukturen und quantenmechanischen Rechnungen (siehe Abschnitt 2.5.4.).

2.1.2. Antimonpentafluorid, SbF_5

Von den bekannten Lewis-sauren Elementfluoriden ist flüssiges SbF_5 als Reaktionsmedium besonders bevorzugt. Andere Lewis-Säuren sind wie BF_3 , SiF_4 , PF_5 und AsF_5 unter Normal-

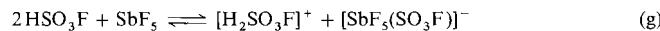
bedingungen gasförmig oder wie die oligomeren TaF_5 , NbF_5 und BiF_5 fest.^[95] SbF_5 ist im Bereich von 8–141 °C^[95] flüssig, in diesem Bereich durch F-Brücken oligomer und helixartig assoziiert^[96a] und somit extrem viskos.^[85b] Bedingt durch seine geringe elektrische Leitfähigkeit von weniger als $7 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ gibt es auch keine Anhaltspunkte für Autoionisation. Folglich sind Nucleophile wie $[\text{SbF}_6]^-$, ähnlich wie SO_3F^- in HSO_3F , nur in sehr geringer Konzentration vorhanden. Insgesamt gesehen ist SbF_5 ein schlechtes, extrem schwach ionisierendes Lösungsmittel, wobei in vielen Carbonylierungen die Ausgangsverbindungen und Produkte lediglich suspendiert und nicht gelöst sind. Entsprechend sind solche heterogenen Reaktionen häufig zeitaufwendig.

Während reines SbF_5 als Reaktionsmedium wenig genutzt wird, findet es weite Anwendung in konjugierten Supersäuren wie HF/SbF_5 ^[97] und $\text{HSO}_3\text{F/SbF}_5$ (magische Säure),^[91] in denen SbF_5 als die stärkste molekulare Lewis-Säure angesehen wird.^[9, 98] Viele Carbokationen^[9a, 99] und Kationen der Nichtmetalle^[9b] wurden in diesen Systemen hergestellt.

Frühere Versuche zur Überführung einiger Fluorsulfate in Fluoroantimonate mit SbF_5 und auch die ersten Carbonylierungen in SbF_5 wurden bereits zusammenfassend beschrieben.^[20] Der Wechsel von HSO_3F zu SbF_5 als Reaktionsmedium wurde notwendig, da sich viele homoleptische Carbonylkomplex-Kationen wie $[\text{Au}(\text{CO})_2]^{+}$ ^[16a] und $[\text{M}(\text{CO})_4]^{2+}$ ^[15] ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) aus HSO_3F nicht isolieren lassen. Im Unterschied zu $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ und $[\text{M}(\text{CO})_4]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) sind einige andere homoleptische Carbonylkomplex-Kationen wie $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$,^[11] $[\text{M}(\text{CO})_6]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Fe}$,^[13] Ru , Os)^[12] und $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ ^[14] in HSO_3F nicht existent, sondern nur in SbF_5 herstellbar. Konsequenterweise wurde SbF_5 zum alleinigen Reaktionsmedium. Ein offensichtlicher Nachteil von SbF_5 besteht in der Schwierigkeit, Einkristalle aus diesem Medium zu züchten. Die Produkte fallen in der Regel als polykristalline Pulver an, die umkristallisiert werden müssen. Das einzige geeignete Medium ist $\text{HSO}_3\text{F/SbF}_5$, die nun diskutiert wird.

2.1.3. Magische Säure, $\text{HSO}_3\text{F/SbF}_5$, und das Undecafluorodianimonat(*v*)-Ion $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$

Durch Zugabe von SbF_5 zu HSO_3F wird die Säurestärke unter Bildung einer konjugierten Supersäure um maximal sieben Größenordnungen erhöht.^[9, 100] Gleichzeitig wird die Basizität durch die Komplexierung des Fluorsulfations durch SbF_5 verringert. Dieser Prozeß kann zunächst als eine Lewis-Säure/Lewis-Base-Reaktion zwischen SbF_5 und SO_3F^- angesehen werden, die das Autoionisationsgleichgewicht von HSO_3F [Gl. (g)] nach rechts verschiebt.



¹⁹F-NMR-Studien an $\text{HSO}_3\text{F/SbF}_5$ ergaben jedoch eine viel größere Komplexität als Gleichung (g) vermittelt. Inzwischen wurden bis zu 15 Anionen einschließlich $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ spektroskopisch nachgewiesen.^[101–105] Obwohl $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ in HSO_3F selbst bei hohen SbF_5 -Konzentrationen (mehr als 30 Mol-%) nur in Konzentrationen von wenigen Mol-% vorliegt, sind seine Salze wenig löslich. Dies wird durch die unerwartete Isolierung des Oxoniumsalzes $[\text{H}_3\text{O}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ aus $\text{HSO}_3\text{F/SbF}_5$ und seine

Einkristall-Röntgenstruktur^[106] deutlich. $[\text{H}_3\text{O}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ entsteht bei der Reaktion zwischen $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ und Glas. Es ist somit nicht überraschend, daß zwei $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Salze mit Metallcarbonyl-Kationen, $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ^[11b] und $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ^[14] als Einkristalle aus $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ erhalten und durch Röntgenbeugung charakterisiert wurden.

Die Geometrie des $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ions in $[\text{H}_3\text{O}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ ermöglicht Rückschlüsse auf sekundäre interionische Wechselwirkungen. In $[\text{H}_3\text{O}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ liegen drei kristallographisch verschiedene $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ionen vor, die in sehr ähnlicher Weise von der idealen D_{4h} -Symmetrie (Abb. 1) abweichen. Die drei häufigsten

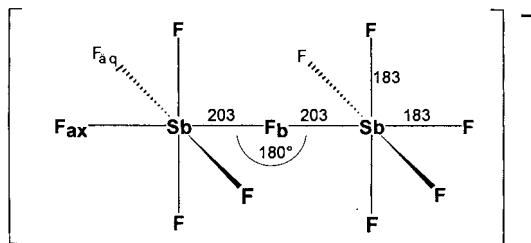


Abb. 1. Geometrische Parameter [pm] für das ungestörte $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ion mit D_{4h} -Symmetrie.

Abweichungen sind: 1) die Deformation des $\text{Sb}-\text{F}_{(b)}-\text{Sb}$ -Bindungswinkels von 180° zu 149.4 – 145.9° im $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Salz,^[106] 2) die Torsion der beiden planaren $\text{SbF}_{4(aq)}$ -Gruppen von einer ekliptischen zu einer gestaffelten Konformation und 3) eine geringe Veränderung der $\text{Sb}-\text{F}_{(aq)}$ - oder $\text{Sb}-\text{F}_{(ax)}$ -Bindungslängen. Neben den asymmetrischen Wasserstoffbrückenbindungen vom Typ $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ in $[\text{H}_3\text{O}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$,^[106] die zu den interionischen Wechselwirkungen zählen, sind ähnliche Wechselwirkungen in Verbindungen mit $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ und Nichtmetallkationen bekannt.

Für eine Vielzahl dieser Salze mit den Kationen $[\text{I}_2]^+$,^[107] $[\text{TeF}_3]^+$,^[108] $[\text{IF}_4]^+$,^[109] $[\text{XeF}]^+$,^[110] $[\text{XeF}_3]^+$,^[111] $[\text{SbCl}_4]^+$ ^[112] und $[\text{Se}_2\text{I}_4]^{2+}$ ^[113] sind die Molekülstrukturen bekannt. In allen Fällen ist das $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ion wie in $[\text{H}_3\text{O}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ verzerrt. In $[\text{H}_3\text{F}_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ sowie $[\text{H}_2\text{F}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ ^[114] liegt ein reguläres $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ion vor. Eine ähnliche Struktur tritt auch in $[\text{Br}_2][\text{Sb}_3\text{F}_{16}]$ ^[115] mit signifikanten Br-F-Wechselwirkungen auf. Eine vergleichende Übersicht über unterschiedliche Strukturen mit $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ionen wurde veröffentlicht.^[45] Die interionischen Wechselwirkungen in diesen Molekülstrukturen^{[106]–[113]} manifestieren sich in zweierlei Weise: Zum einen sind viele F-E-Abstände kürzer als die Summe der entsprechenden van-der-Waals-Radien.^[68] In den angeführten Beispielen^{[106]–[115]} sind die Acceptoren E dieser Wechselwirkung außer Wasserstoff die Elemente I, Br, Te, Xe, Sb oder Se in niedrigen Oxidationsstufen. In Fall von $[\text{Se}_2\text{I}_4]^{2+}$, dem einzigen zweifach geladenen Kation,^[113] fungieren sowohl Se als auch I als Acceptoren. Zum anderen ist das Anion $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ oder in einem Fall auch $[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$ ^[115] im Vergleich zu der in Abbildung 1 gezeigten Struktur verzerrt. Die Verringerung des $\text{Sb}-\text{F}_b-\text{Sb}$ -Winkels und die Veränderung des Diederwinkels $\text{F}_c-\text{Sb}-\text{F}_b-\text{Sb}$ ^[45] sind in den meisten Strukturen ein gutes Maß für interionische Wechselwirkungen.

Die Flexibilität des $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ions ist durch die schwachen Bindungen in der $\text{Sb}-\text{F}_b-\text{Sb}$ -Brücke bedingt. Da nahezu alle thermisch stabilen homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen als $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Salze existieren, ist außer der geringen Nucleo-

philie die Bildung signifikanter interionischer Bindungen eine weitere wichtige Eigenschaft des $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ions. Das Ausmaß und die Natur dieser Wechselwirkungen werden für $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ^[11b] und $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ^[14] in Abschnitt 2.4.2 detailliert diskutiert.

Neben $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ gibt es nur noch ein weiteres Supersäure-Anion, $[\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_6]^{2-}$,^[116] das mit $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$ das thermisch stabile Salz $[\text{Pt}(\text{CO})_4][\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_6]$ bildet.^[117] Aus ^{119}Sn -Mößbauer-Parametern von einigen Dimethylzinn(iv)-Salzen^[118] ergibt sich, daß $[\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_6]^{2-}$ ähnlich schwach nucleophil wie $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ ist. Darüber hinaus ist das $[\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_6]^{2-}$ -Ion in $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_6]$ ^[106] infolge sekundärer Wechselwirkungen von Cs^+-O und Cs^+-F im Unterschied zum regulär oktaedrisch aufgebauten $[\text{Sb}(\text{SO}_3\text{F})_6]^-$ -Ion^[106, 119] in $\text{Cs}[\text{Sb}(\text{SO}_3\text{F})_6]$ trigonal verzerrt.

2.1.4. Alternative Lösungsmittel und Reaktionsmedien

Außer den supersauren Medien werden nur wenige weitere Lösungsmittel bei der Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetallcarbonyl-Kationen verwendet. $[\text{Au}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ ist in flüssigem SO_2 , das auch bei der Synthese von $[\text{Cu}(\text{CO})][\text{AsF}_6]$ ^[58] eingesetzt wird, sehr gut löslich.^[16b] Jedoch sind $[\text{M}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) in SO_2 unlöslich.^[15] $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ zerstellt sich in SO_2 unter CO-Entwicklung.^[11] Perfluoralkylsulfonylfuoride, $\text{R}_f\text{SO}_2\text{F}$ ($\text{R}_f = \text{C}_4\text{F}_9$ und andere), sind gegenüber den Metallcarbonyl-Salzen inert, lösen aber SbF_5 gut. Sie finden begrenzt Anwendung bei Reinigungsprozessen.^[11] Durch Donorsolventien wird CO leicht verdrängt, wie die Umwandlung von $[\text{Au}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ zu $[\text{Au}(\text{NCCH}_3)_2][\text{SbF}_6]$ in Acetonitril zeigt.^[16b] Die vorgeschlagene Bildung von Kationen des Typs $[\text{Ag}(\text{CO})_n]^+$ ($n = 1, 2$) im aprotischen Lösungsmittel $1,1,2-\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ ist nur schwer mit einer postulierten ionischen Struktur der Silbercarbonyl-Kationen in den Teflato-Komplexen in Einklang zu bringen.^[56]

2.2. Synthesen

2.2.1. Allgemeine Aspekte

Die Bildung homoleptischer Metallcarbonyl-Kationen und die Synthese von Fluorsulfaten und Fluoriden mit Metallcarbonyl-Kationen in supersauren Medien erfolgt entweder durch die direkte CO-Addition an hochreaktive, „nackte“ Metallkationen oder durch Oxidation von neutralen, ein- oder mehrkernigen Metallcarbynen in Gegenwart von CO.

Da die homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen vom Typ $[\text{M}(\text{CO})_n]^m+$ ($n = 2, 4, 6; m = 1, 2, 3$) nahezu ausschließlich mit $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ als Gegenion existieren, ist flüssiges SbF_5 das Reaktionsmedium der Wahl. Entsprechend werden Metallcarbonyl-Fluorsulfate bzw. -Fluoride am besten in HSO_3F oder wasserfreier Flußsäure synthetisiert. Einzelheiten der wichtigsten Synthesen werden nachfolgend diskutiert.

2.2.2. Carbonylierungen in flüssigem SbF_5

Die Einzelheiten der Carbonylierungen in SbF_5 sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Synthesen sind in drei Gruppen eingeteilt.

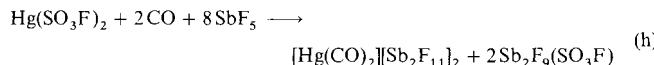
Tabelle 2. Synthesen homoleptischer Carbonylkomplex-Kationen als $[Sb_2F_{11}]^-$ -Salze.

Kation	[a]	Reagentien	Bedingungen [b] $p(CO)$ T[°C] t [bar]			Lit.
$[Hg(CO)_2]^{2+}$	a	$Hg(SO_3F)_2$, CO, SbF_5	1	80	1 d	[11]
$[Hg_2(CO)_2]^{2+}$	a	$Hg_2(SO_3F)_2$, CO, SbF_5	0.5	60	1 d	[11]
$[Au(CO)_2]^+$	a	$Au(CO)SO_3F$, CO, SbF_5	1	60	2 h	[16 b]
	b	$Au(SO_3F)_3$, CO, SbF_5	1	60	1 h	[21]
	b	$AuCl_3$, CO, SbF_5	1	60	3 d	[21]
	b	AuF_3 , CO, SbF_5	1	25	3 d	[16 b]
$[Pd(CO)_4]^{2+}$	a	$Pd(CO)_2(SO_3F)_2$, CO, SbF_5	1	60	5 h	[15]
	b	$Pd[Pd(SO_3F)_6]$, CO, SbF_5	0.5	80	1 d	[21]
	a	$PdCl_2$, CO, SbF_5	2	60	10 d	[21]
$[Pd_2(\mu-CO)_2]^{2+}$	d	$[Pd_2(\mu-CO)_2](SO_3F)_2$, SbF_5	—	20	20 d	[21]
$[Pt(CO)_4]^{2+}$	a	$Pt(CO)_2(SO_3F)_2$, CO, SbF_5	1	60	2 d	[15]
	b	$Pt(SO_3F)_4$, CO, SbF_5	0.5	80	2 d	[21]
	b	$PtCl_2$, CO, SbF_5	2	60	14 d	[21]
$[Ir(CO)_6]^{3+}$	b	IrF_6 , CO, SbF_5	1	60	10 h	[14]
$[Fe(CO)_6]^{2+}$	c	$Fe(CO)_5$, CO, SbF_5 , AsF_5 oder Cl_2	1	40	1 d	[13]
$[Ru(CO)_6]^{2+}$	b	$Ru(SO_3F)_3$, CO, SbF_5	1	80	3 d	[12]
$[Os(CO)_6]^{2+}$	b	$Os(SO_3F)_3$, CO, SbF_5	1	80	3 d	[12]
$[Mn(CO)_6]^+$	c	$Mn_2(CO)_{10}$, CO, SbF_5	2	40	7 d	[21]
$[Re(CO)_6]^+$	a	$Re(CO)_5Cl$, CO, SbF_5	1	60	8 h	[21]

[a] Synthesemethode: a: Carbonylierung unter Erhaltung der Oxidationsstufe, gegebenenfalls gleichzeitig Solvolyse, b: reduktive Carbonylierung, c: oxidative Carbonylierung, d: Metathese. [b] Gilt für mmol-Ansätze, SbF_5 und CO im Überschuss.

2.2.2.1. Solvolyse und Carbonylierung

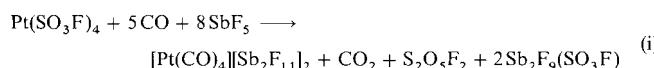
Während der Synthese ändert sich die Oxidationsstufe des Metalls in der Ausgangsverbindung nicht. Als Beispiel ist die Synthese von $[Hg(CO)_2][Sb_2F_{11}]_2$ ^[11] angegeben [Gl. (h)]. Das



Anion $[Sb_2F_{11}]^-$ bildet sich während der Solvolyse. $Sb_2F_9(SO_3F)$, das flüchtigste der bekannten Fluoridfluorsulfate des Antimons(v),^[120] lässt sich leicht abtrennen. Im Falle von $Re(CO)_5Cl$ als Ausgangsverbindung wird als flüchtiges Nebenprodukt eine Verbindung der Formel SbF_4Cl angegeben. Sie entspricht ungefähr einer Verbindung, die von Ruff et al.^[121] als $3SbF_5 \cdot SbCl_5$ beschrieben wird und deren Struktur unbekannt ist.^[122]

2.2.2.2. Reduktive Carbonylierung

Die reduktive Carbonylierung ist ein einfaches, elegantes Verfahren, bei dem neben der Solvolyse auch eine Reduktion des Metallions erfolgt. CO fungiert in einer Synthesemethode als Reduktionsmittel und Ligand, während SbF_5 eine zweifache Rolle – Reaktionsmedium und Quelle für das Gegenion $[Sb_2F_{11}]^-$ – einnimmt. Wie die Synthese von $[Pt(CO)_4][Sb_2F_{11}]_2$ ^[21] [Gl. (i)]



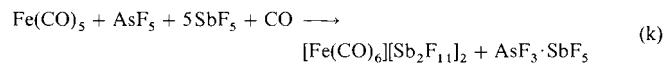
zeigt, sind alle Nebenprodukte flüchtig. Eine interessante Variante ist die kürzlich beschriebene reduktive Carbonylierung von IrF_6 ^[14] [Gl. (j)], bei der die oktaedrische Koordinations-



geometrie am Iridiumzentrum erhalten bleibt, Fluorid gegen CO ausgetauscht wird und die Oxidationsstufe des Iridiumatoms sich von + 6 nach + 3 ändert. Die reduktive Carbonylierung von $AuCl_3$ in SbF_5 führt zu COF_2 als Nebenprodukt, da primär gebildetes $COCl_2$ durch überschüssiges SbF_5 fluoriert wird.^[123]

2.2.2.3. Oxidative Carbonylierung

Ein Beispiel für oxidative Carbonylierung ist die Synthese von $[Fe(CO)_6][Sb_2F_{11}]_2$ durch Oxidation von $Fe(CO)_5$ mit AsF_5 oder Cl_2 ^[13] [Gl. (k)]. Das feste Nebenprodukt $AsF_3 \cdot SbF_5$ ^[124]



wird durch wiederholtes Waschen mit SO_2 entfernt. Bei der Umsetzung von $Mn_2(CO)_{10}$ mit SbF_5 und CO zu $[Mn(CO)_6][Sb_2F_{11}]$ dient SbF_5 gleichzeitig als Oxidationsmittel und Reaktionsmedium.

2.2.3. Kommentare zu den Reaktionen in flüssigem SbF_5

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, können alle homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen, die thermisch stabile $[Sb_2F_{11}]^-$ -Salze bilden, nach einer der drei Synthesemethoden hergestellt werden. Mit aufgenommen sind auch die zweikernigen Kationen $[Hg_2(CO)_2]^{2+}$ ^[11] und $cyclo-[Pd_2(\mu-CO)_2]^{2+}$ ^[21]. Die Grenzen der Methode sind dort zu suchen, wo die Reaktion des Metallsalzes in SbF_5 anders verläuft oder wo die entstandenen Metallcarbonyl-Kationen von begrenzter thermischer Stabilität sind, was ihre Isolierung verhindert. Ein Beispiel für einen anderen Reaktionsweg ist die reduktive Carbonylierung von FeX_3 ($X = Cl, SO_3F$), die zum bekannten $Fe[SbF_6]_2$ führt.^[125a] Dieses Produkt gehört zu einer Gruppe von Verbindungen des Typs $M[SbF_6]_2$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn$),^[91, 125] die alle eine Schichtstruktur aufweisen. Die M^{2+} -Ionen besetzen in den $Li[SbF_6]$ -analogen Strukturen jede zweite oktaedrische Lücke. Erwartungsgemäß ließ sich bisher kein Salz aus dieser Verbindungsklasse in SbF_5 mit CO carbonylieren.

Thermisch instabile Kationen vom Typ $[Ag(CO)]^+$ ($n = 1, 2$) werden bei der reduktiven Carbonylierung von $Ag(SO_3F)_2$ ^[126] gebildet. Bei der Entfernung des SbF_5 -Überschusses im Vakuum bei Raumtemperatur bildet sich festes $Ag[Sb_2F_{11}]$.

Trotz dieser Einschränkungen wurden durch Carbonylierungen in flüssigem SbF_5 innerhalb kurzer Zeit viele neue homoleptische Metallcarbonyl-Kationen als thermisch stabile Salze mit $[Sb_2F_{11}]^-$ -Gegenion hergestellt. Die Synthese mehrfach geladener Kationen vom Typ $[M(CO)]^{m+}$ ($n = 2, 4, 6; m = 2, 3$) ist auf sehr einfache Weise möglich. Dies ist unter Verwendung traditioneller Methoden^[3, 4] nur sehr selten der Fall. Von den einfach

geladenen Kationen der Gruppe 11 ist nur $[Au(CO)_2]^+$ ^[16b] so stabil, daß es als $[Sb_2F_{11}]^-$ -Salz von SbF_5 abgetrennt werden kann.

2.2.4. Carbonylierungen in Brønsted-Supersäuren

Die beiden Brønsted-Supersäuren HSO_3F ^[86] und wasserfreie Flußsäure^[127] sind zur Herstellung von Metallcarbonyl-Fluorsulfaten und -Fluoriden sehr gut geeignet. Über fluorhaltige metallorganische Verbindungen der d-Block-Elemente wurde berichtet.^[128] Ausgewählte Beispiele mit Bezug zu homoleptischen Carbonylkomplex-Kationen werden nachfolgend diskutiert.

2.2.4.1. Carbonylierungen in Fluorsulfonsäure

Die Reaktionen zur Herstellung von Metallcarbonyl-Fluorsulfaten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die meisten Synthe-

Tabelle 3. Synthesen von Metallcarbonyl-Fluorsulfaten.

Verbindung	[a] Reagentien	Bedingungen [b]	Lit.		
		$p(CO)$	$T[^\circ C]$	t	[bar]
$Au(CO)SO_3F$	b $Au(SO_3F)_3$, CO, HSO_3F	1	60	12 h	[16a]
$Pd(CO)_2(SO_3F)_2$	b $Pd(Pd(SO_3F)_6)$, CO	1	20	5 h	[18a, b]
$[Pd_2(\mu-CO)_2](SO_3F)_2$	b $Pd(CO)_2(SO_3F)_2$, HSO_3F	–	20	1 d	[17]
$Pt(CO)_2(SO_3F)_2$	b $Pt(SO_3F)_4$, CO, HSO_3F	2	80	2 d	[18a]
$Ir(CO)_3(SO_3F)_3$	a $Ir(SO_3F)_{3/4}$, CO, HSO_3F	2	60	7 d	[19]
$Mn(CO)_5(SO_3F)$	c $Mn(CO)_5Cl$, $AgSO_3F$	[c]	25	5 d	[134]
$Re(CO)_5(SO_3F)$	c $Re(CO)_5Cl$, $AgSO_3F$	[c]	25	5 d	[134]

[a] Synthesemethode: a: Carbonylierung unter Erhaltung der Oxidationsstufe, b: reduktive Carbonylierung, c: Metathese. [b] Gilt für Ansätze im mmol-Maßstab, HSO_3F und CO im Überschuß. [c] In CH_2Cl_2 .

sen sind reduktive Carbonylierungen, mit Ausnahme der Synthese von $Ir(CO)_3(SO_3F)_3$,^[19] die durch Addition von CO an $Ir(SO_3F)_3$ ^[129] in HSO_3F erfolgt. Anders als die Bildung von $Ir(CO)_3(SO_3F)_3$ verlaufen reduktive Carbonylierungen in HSO_3F schnell, häufig innerhalb von Stunden. Die Zusammenstellung in Tabelle 3 ist auf vollständig charakterisierte Metallcarbonyl-Fluorsulfate begrenzt. Es gibt Hinweise auf ein Gemisch isomerer Verbindungen vom Typ $M(CO)_4(SO_3F)_2$ ($M = Ru, Os$), doch konnten diese Isomere bisher nicht getrennt werden. Die Trennung der Isomeren gelingt aber für $Ir(CO)_3(SO_3F)_3$ durch Umkristallisation aus HSO_3F . Hierbei ist das *mer*-Isomer die bevorzugte Form. *fac*- $Ir(CO)_3(SO_3F)_3$ liegt in Lösung nur zu ca. 15% vor.^[19] Die Verbindungen $M(CO)_2(SO_3F)_2$ ($M = Pt, Pd$)^[18] entstehen durch nucleophile Substitution aus $[M(CO)_4]^{2+}$ und liegen ausschließlich in der *cis*-Form vor.

2.2.4.2. Synthesen in wasserfreier Flußsäure

Die Synthese von einkernigen Metallcarbonyl-Fluoriden des Typs $M(CO)_nF_m$ ($m, n = 2-4$; $M = Mo, Mn, Re, Ru, Os, Ir$) ist durch Fluorierung von binären, ein- oder mehrkernigen Metallcarbonylen mit MF_6 , XeF_2 oder F_2 entweder in HF oder in Fluorchlorkohlenstoffen wie $1,1,2-C_2Cl_3F_3$ möglich.^[128]

Die Reaktion von $Re_2(CO)_{10}$ mit ReF_6 in HF^[130] führt zum Carbonylkomplex-Kation-Derivat $Re(CO)_5(\mu-F)ReF_5$, das strukturell charakterisiert ist.^[131] Die nachfolgende Carbonylierung in HF liefert $[Re(CO)_6][ReF_6]$.^[132] Das Kation $[Re(CO)_6]^+$ ermöglicht Vergleiche mit früheren schwingungsspektroskopischen Untersuchungen.^[43] Ein weiteres strukturell charakterisiertes Produkt der Reaktion von $Re_2(CO)_{10}$ mit ReF_6 in HF ist $[Re(CO)_6][Re_2F_{11}]$.^[45] Das Anion $[Re_2F_{11}]^-$ ist dem $[Sb_2F_{11}]^-$ -Ion strukturell sehr ähnlich. $[Re(CO)_6]^+$ ist das einzige oktaedrische homoleptische Carbonylkomplex-Kation, dessen Struktur bisher bekannt ist. Die Molekülstruktur von *fac*- $Ir(CO)_3F_3$,^[22] erhalten aus der Analyse von EXAFS-Daten (EXAFS = extended x-ray absorption fine structure), ermöglicht begrenzte Vergleiche mit *mer*- $Ir(CO)_3(SO_3F)_3$.^[19] *fac*- $Ir(CO)_3F_3$ entsteht aus $Ir_4(CO)_{12}$ durch Fluorierung mit XeF_2 in HF.^[22] Schließlich führt die Carbonylierung von RuF_5 bei $200^\circ C$ zu einem Produkt der Zusammensetzung $Ru(CO)_3F_2 \cdot RuF_5$,^[133] das auch aus $Ru_3(CO)_{12}$ mit XeF_2 in HF entsteht.

In beiden Brønsted-Supersäuren, HSO_3F und HF, wird die Bildung von kovalent gebundenen Metallcarbonyl-Fluorsulfaten und -Fluoriden erwartet. Nur gelegentlich werden homoleptische Metallcarbonyl-Kationen wie $[Re(CO)_6]_{solv}^+$ ^[45, 132] und $[Au(CO)_2]_{solv}^+$ ^[16a] beobachtet. In manchen Fällen kann HF zur Bildung von Metallcarbonyl-Fluoriden durch das aprotische Lösungsmittel $1,1,2-C_2Cl_3F_3$ ersetzt werden, das genügend resistent gegenüber starken Fluorierungsreagentien wie F_2 und XeF_2 ist.

2.2.5. Alternative Synthesemethoden

Zwei alternative Synthesewege fanden begrenzte Anwendung: Metathesereaktionen und die CO-Addition an Metallsalze mit schwach koordinierenden Anionen. Metathesen mit $AgSO_3F$ werden zur Bildung von $M(CO)_5SO_3F$ ($M = Mn, Re$)^[134] angewendet. Beide Verbindungen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Tris(pyrazolyl)borat-Komplexe vom Typ $[HB(3,5-(CF_3)_2Pz)_3]M(CO)$ ($M = Cu, Ag, Au; Pz = Pyrazolyl$)^[61-63] lassen sich durch Metathese und anschließende CO-Addition an die entsprechenden Metallkomplexe herstellen.^[61, 62] Für Metathesen dieser Art gibt es zahlreiche Präzedenzfälle,^[3, 4] jedoch gelten auch einige Einschränkungen: Es müssen geeignete Vorstufen verfügbar sein. Die Trennung der festen Produkte ist schwierig. Häufig müssen Löslichkeitsunterschiede in koordinierenden Lösungsmitteln genutzt werden. Die Ausbeuten sind allgemein niedrig. Trotzdem wurden bei den oben genannten Untersuchungen Einkristalle erhalten und drei nützliche Molekülstrukturen ermittelt.^[61-63] Die prinzipielle Idee ist die reversible CO-Addition an koordinativ ungesättigte Metallsalze mit großen, schwach koordinierenden Anionen.^[135] Sie beruht darauf, daß die Metallionen als starke Lewis-Säuren vorliegen, die auch schwache Donorliganden binden können. Relevante Beispiele sind $Cu[AsF_6]$,^[136] das CO-Addukt vom Typ $[Cu(CO)_n][AsF_6]$ ($n = 1$,^[58] 2, 3^[59]) bildet, und $Ag[B(OTeF_5)_4]$, das bis zu drei Moläquivalente CO aufnimmt.^[53-56] Zur Verhinderung der reversiblen Abspaltung von CO sind entweder hohe CO-Drücke oder tiefe Temperaturen erforderlich. Von $Ag(CO)[B(OTeF_5)_4]$ ^[53, 56] und $[Ag(CO)_2][B(OTeF_5)_4]$ ^[54, 56]

sind Molekülstrukturen bekannt. Brauchbare Ausgangsverbindungen sind bisher auf Cu^{l} ^[58, 59] und Ag^{l} -Salze^[53–56] beschränkt. Die Existenz mehrerer CO-haltiger Cu^{l} - und Ag^{l} -Verbindungen mit sehr ähnlichen physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften^[56, 59] gestattet keine saubere Trennung der thermisch instabilen Produkte. Die Synthese der einzelnen homogenen Verbindungen in präparativem Maßstab ist nur durch Regulierung von Temperatur und Druck während der CO-Addition zu steuern. Für die Fälle, in denen die Bildung homoleptischer Metallcarbonyl-Kationen in SbF_5 und ihre anschließende Isolierung als $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Salze nicht gelingt, ist die Methode der CO-Addition an koordinativ ungesättigte Salze mit schwach koordinierenden Liganden das Mittel der Wahl. Die bisher bekannten Strukturen^[53, 54, 56] und die Strukturen der Pyrazolylborat-Komplexe von Cu, Ag und Au^[61–63] geben einen Einblick in die Natur der M-CO-Bindung dieser thermisch instabilen Komplexe.

2.2.6. Synthesen für kationische Metallcarbonylkomplexe: Vergleich und Übersicht

Das Prinzip bei sämtlichen hier diskutierten Synthesen besteht in der Bildung von Metallionen, die als Lewis-Säuren fungieren und in der Lage sind, die schwache Lewis-Base CO zu binden. In den Cu^{l} - und Ag^{l} -Salzen, mit schwach koordinierenden Anionen,^[53–56, 58, 59] wird die Lewis-Säurestärke der Metallzentren durch signifikante Kation-Anion-Wechselwirkungen deutlich verringert, wobei die CO-Addition reversibel ist. Derartige Wechselwirkungen bestehen in jedem Salz. Die „nichtkoordinierenden Anionen“^[135, 137] sind bekanntlich ein Mythos. In Salzen mit zwei- und dreifach geladenen Kationen nehmen Gitterenergien und sekundäre Anion-Kation-Wechselwirkungen an Stärke zu, so daß die reversible CO-Addition an MX_2 -Salze nur noch unter Matrixisolationsbedingungen möglich ist.^[138] In den Pyrazolylborat-Komplexen^[61–63] wird die Lewis-Säurestärke der Metallionen durch Wechselwirkungen mit den N-Atomen der Liganden, deren Basizität durch die elektronenziehenden CF_3 -Gruppen verringert ist, vermindert. Trotzdem lassen sich mit diesen Komplexen noch schwache, überwiegend σ -gebundene CO-Addukte synthetisieren.^[61–63] Die Synthesemethode – reversible CO-Addition an elektrophile M^{l} -Zentren ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)^[53, 54, 59, 62, 63] –, die Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln, wie $1,1,2\text{-C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$,^[56] CH_2Cl_2 ^[63] oder THF,^[61, 62] und die geringe thermische Stabilität der Produkte ist eher mit dem Verhalten molekularer Addukte denn mit dem der in Salzen gebundenen Metallcarbonyl-Kationen vereinbar.

Dagegen werden in supersauren Medien intermediär „nackte“ Metallkationen vom Typ $\text{M}^{\text{n}+}$ ($n = 1, 2, 3$) durch Reduktion oder Solvolyse erhalten. Diese hochreaktiven Kationen liegen in einer sauren Matrix vor und fungieren gegenüber CO als starke Lewis-Säuren. Die Acceptorstärke von $\text{M}^{\text{n}+}$ nimmt mit wachsendem n zu, und es bilden sich in Abhängigkeit von der d-Elektronenkonfiguration Carbonylkomplex-Kationen mit klassischen Koordinationsgeometrien (linear, quadratisch-planar, oktaedrisch, siehe Tabelle 1). In flüssigem SbF_5 entstehen thermisch stabile Salze ausschließlich mit dem $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ion. In den Supersäuren HF ^[127] und HSO_3F ^[87] konkurrieren die schwach nucleophilen Autoprotolyse-Ionen F^- und SO_3F^- mit

CO, so daß sich in den meisten Fällen Metallcarbonyl-Fluoride oder -Fluorsulfate bilden.

Die Oxidation von ein- oder mehrkernigen Metallcarbonylen in Supersäuren^[13, 128] ergibt koordinativ ungesättigte Metallcarbonyl-Kationen, die sich gegenüber F^- ^[128] oder CO ^[13] als Lewis-Säuren verhalten und entweder Metallcarbonyl-Fluoride oder in Gegenwart von CO homoleptische Carbonylkomplex-Kationen wie $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ ^[13] bilden.

Carbonylierungen in Supersäuren fanden inzwischen breite Anwendung (Tabelle 2 und 3). Die CO-Addition an Metallkomplexe ist nur bei den Metallen sinnvoll anzuwenden, die keine thermisch stabilen Carbonylkomplex-Kationen bilden.

Das hier vorgestellte Konzept – die Bildung von „nackten“, nichtkoordinierten Metallionen in einer supersauren Matrix und ihre anschließende Reaktion mit CO – ist analog zur Bildung binärer Metallcarbonyle durch Cokondensation von „nackten“ Metallatomen mit CO in einer Inertgas-Matrix^[6, 139, 140] oder zu den Reaktionen von Metalldämpfen mit CO in der Gasphase bei hohen Temperaturen.^[26, 27]

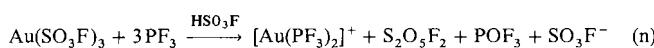
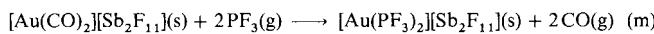
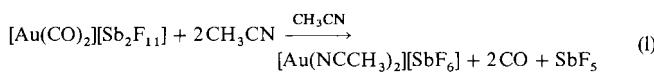
2.3. Physikalische und chemische Eigenschaften von kationischen Metallcarbonylkomplexen

Die meisten kationischen Metallcarbonylkomplexe sind in den vergangenen sechs Jahren synthetisiert und beschrieben worden. Obwohl eine beachtliche Zahl von Molekülstrukturen aufgeklärt und die thermisch stabilen Spezies weitgehend durch Schwingungs- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden, ist außer der Entwicklung alternativer Synthesewege bisher wenig bekannt. In einigen Fällen ist die Charakterisierung der Produkte unvollständig, beispielsweise bei zwei Teflatkomplexen, die als $[\text{M}(\text{CO})][\text{OTeF}_5]$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$)^[56] formuliert wurden und für die ionische Strukturen vorgeschlagen sowie $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Werte unter 2200 cm^{-1} beobachtet wurden. Ebenso unbewiesen ist die in der gleichen Arbeit auch für $\text{Au}(\text{CO})\text{SO}_3\text{F}$ vorgeschlagene ionische Formulierung im Hinblick auf die bekannten physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften.^[16]

Sämtliche hier diskutierten kationischen Metallcarbonylkomplexe sind sehr hydrolyseempfindlich. Ihre Reaktivität und thermische Stabilität variieren in einem weiten Bereich. Die Salze mit mehrfach geladenen Kationen, wie $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$ ^[14] und $[\text{M}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$)^[12] reagieren mit HSO_3F bzw. $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ unter Abgabe von CO, während sich $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ nur aus magischer Säure umkristallisieren läßt. Dagegen weisen die Verbindungen der Reihe $[\text{M}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) eine außerordentlich hohe thermische Stabilität auf,^[12, 13] was auf eine Stabilisierung durch hohe Gitterenergien hinweist. Die CO-Addukte der Münzmetall-Salze sind dagegen thermisch instabil und gegenüber aprotischen Lösungsmitteln beständig.^[61–63] Eine bemerkenswerte Ausnahme ist $[\text{Au}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ ^[16b] mit einem Zersetzungspunkt von 130°C im Vergleich zu $[\text{Ag}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$, das nicht isolierbar ist, und $[\text{Ag}(\text{CO})_2][\text{B}(\text{OTeT}_5)_4]$,^[54, 56] das unter Normalbedingungen CO abgibt. Dies ist nicht ganz unerwartet, denn die Stabilitätskonstante von $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, das isoelektronisch zu $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ ist, liegt um 15 Größenordnungen höher als die von $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.^[73] Die Fähigkeit von Gold, star-

ke kovalente Bindungen in überwiegend linearen Komplexen zu bilden, ist hinreichend dokumentiert^[141] und wahrscheinlich durch relativistische Effekte bedingt,^[142] die bei Gold besonders ausgeprägt sind.^[142a] Die Erweiterung der Koordination von 2 auf 3 und 4 von Cu^I und Ag^I ist am besten in den Cyanokomplexen zu erkennen.^[72, 73] Für Au^I existiert nur [Au(CN)₂]⁻, während von Ag^I und Cu^I neben [M(CN)₂]⁻ auch Komplexe vom Typ [M(CN)₃]²⁻ und [M(CN)₄]³⁻ bekannt sind.^[72, 73]

Es wurde über eine begrenzte Zahl chemischer Reaktionen berichtet, die bisher nur für Au^I beobachtet wurden. Die Ligandenaustrauschreaktion (l) wurde bei Versuchen zur Umkristallisation entdeckt und lieferte eine strukturchemisch interessante Verbindung.^[16b] Der Austausch von CO durch PF₃^[143] [Gl. (m)] macht deutlich, daß PF₃ gegenüber Au^I ein besserer σ-Donor als CO ist. Das [Au(PF₃)₂]⁺-Ion, das auch *in situ* hergestellt werden kann [Gl. (n)], ist das erste thermisch stabile Kation mit PF₃ als Ligand.^[144]



Diese Reaktionen illustrieren das Synthesepotential der homoleptischen Metalcarbonyl-Kationen. Schließlich wird in einer kinetischen Studie anhand ¹³C-NMR-spektroskopischer Befunde für den CO-Austausch zwischen [Au(CO)]_{solv.}⁺ und [Au(CO)₂]_{solv.}⁺ in HSO₃F und HSO₃F/SbF₅ ein dissoziativer Mechanismus vorgeschlagen.^[145]

Da die CO-Komplexe von Cu^I und Ag^I geringere thermische Stabilitäten aufweisen, sind sie reaktiver und dienen in Lösungen starker Protonensäuren als Carbonylierungskatalysatoren.^[9b, 53, 56, 59]

Die Synthesewege und die chemischen sowie physikalischen Eigenschaften der beiden Verbindungsgruppen, d. h. der Salze der homoleptischen Metalcarbonyl-Kationen und der CO-Addukte der Ag^I- und Cu^I-Komplexe, unterscheiden sich also deutlich. Da in beiden Gruppen inzwischen mehrere Molekülstrukturen bekannt sind, lassen sich Vergleiche anstellen, um die Gründe für diese Unterschiede besser zu verstehen. Außerdem bieten viele schwingungsspektroskopische Untersuchungen von CO-Komplexen^[146–149] gute Vergleichsmöglichkeiten für beide Gruppen der kationischen Komplexe (siehe Abschnitt 2.5.1).

2.4. Molekülstrukturen von kationischen Metalcarbonylkomplexen

Die Diskussion ist in diesem Abschnitt auf zwei Struktursaspekte beschränkt, auf die internen Bindungsparameter der Metalcarbonyl-Kationen, die die Natur der Bindung zwischen dem Metallatom und Kohlenmonoxid widerspiegeln, und auf externe, sekundäre Wechselwirkungen zwischen unterschiedlich geladenen Ionen, molekularen Spezies oder verschiedenen Schichten im Falle von Schichtstrukturen.

2.4.1. Interne Bindungsparameter

Die in diesem Abschnitt diskutierten Strukturdaten sind in Tabelle 4 enthalten. Die aufgeführten Beispiele lassen sich in zwei Gruppen einteilen: 1) Metallcarbonyl-Kationen der Gruppen 7 bis 12 und 2) oktaedrische Metalcarbonylkomplexe [M(CO)₆]⁻ (M = Nb, Ta)^[170c] und M(CO)₆ (M = Mo, W)^[150] aus der 4d- und 5d-Reihe. Diese Strukturen bilden die Basis für eine Korrelation der spektroskopischen Eigenschaften oktaedrischer Metalcarbonyle der 5d-Übergangsmetall-Reihe im nächsten Abschnitt.

In Tabelle 4 sind zum Vergleich auch mittlere kovalente Bindungslängen *d*(M-C), *d*(C-O) und *d*(M-X) aufgeführt. Da die C-O-Bindungslänge bei hoher Bindungsordnung (zwischen 2 und 3) sehr wenig variiert,^[1] sind auch die aussagekräftigeren mittleren Schwingungswellenzahlen $\bar{\nu}$ (CO) aus IR-Daten aufgelistet. Die Schwierigkeiten bei der Interpretation von C-O-Bindungslängen werden anhand von Daten des Cambridge Data Index^[64] deutlich. Für 10022 dort registrierte C-O-Bindungslängen in Metalcarbonylkomplexen ergibt sich ein Mittelwert von 114.3 pm, während der untere Viertelwert (*q*_l) 113.2 und der obere Viertelwert (*q*_u) 115.6 pm betragen. Dies bedeutet, daß 50%, d. h. 5011 Datensätze in einem engen Bereich von 2.4 pm liegen und innerhalb der Fehlergrenzen identisch sind. Zusätzliche Unsicherheiten ergeben sich beim Vergleich der Daten in Tabelle 4, da unterschiedliche Meßtemperaturen vorliegen und

Tabelle 4. Strukturdaten kationischer Metalcarbonyl-Verbindungen und verwandter Carbonylderivate.

Verbindung	<i>d</i> (M-C) [pm]	<i>d</i> (M-C) [pm] [a]	<i>d</i> (C-O) [pm]	$\bar{\nu}$ (CO) _{IR} [cm ⁻¹] [b]	<i>d</i> (M-X) [pm] [c]	Lit.
[Nb(CO) ₆] ⁻	208.9(5)	207.3	116.0(7)	1857	–	[70c]
[Ta(CO) ₆] ⁻	208.3(6)	204.2	114.9(8)	1852	–	[70c]
Mo(CO) ₆ [d]	206.3(3)	197.3	114.5(3)	2003	–	[150]
W(CO) ₆ [d]	205.8(3)	200.7	114.8(3)	1998	–	[150]
[Re(CO) ₆][Re ₂ F ₁₁]	201.0(4)	193.3	113.0(3)	2084	–	[130b, 131]
Re(CO) ₅ (μ-F)ReF ₅	198.(4)	193.3	115.(5)	2099	220.(2) (X = μ-F)	[130b]
[Ir(CO) ₅ Cl][Sb ₂ F ₁₁] ₂	202.(2)	187.6	108.(2)	2254[e]	232.1(3) (X = Cl)	[14]
mer-Ir(CO) ₃ (SO ₃ F) ₃	198.1(5)	187.6	110.5(8)	2218	204.4(5) (X = O)	[19]
fac-Ir(CO) ₃ F ₃ [f]	203.0(8)	187.6	–	2189	192.0(6) (X = F)	[22b]
cis-Pd(CO) ₂ (SO ₃ F) ₂	193.2(3)	185.4[g]	110.8(6)	2218	201.1(3) (X = O)	[18]
[Pd ₂ (μ-CO) ₂](SO ₃ F) ₂	197.5(6)	200.4[h]	113.3(6)	1977	215.6(4) (X = O)	[17]
Cu(CO)Cl	186.(2)	200.3[i]	111.(2)	2127	236.4(3) (X = Cl)	[60]
Cu(CO)L _F [i]	180.8(4)	200.3	111.0(5)	2137	205.2 (X = N)	[61]
Ag(CO)L _F [j]	203.7(5)	209.3[i]	111.6(7)	2178	238.8 (X = N)	[62]
Ag(CO)[B(OTeF ₅) ₄]	210.(1)	209.3[i]	108.(2)	2204	238.0(7) (X = O)	[53, 56]
[Ag(CO) ₂][B(OTeF ₅) ₄]	214.(4)	209.3[i]	107.(5)	2198	–	[54, 56]
Au(CO)Cl	193.(2)	200.3[i]	111.(3)	2170	226.1(6) (X = Cl)	[30, 33]
Au(CO)L _F [j]	186.2(9)	200.3[i]	113.(1)	2144	233.8(6) (X = N)	[63]
[Hg(CO) ₂][Sb ₂ F ₁₁] ₂	208.(1)	201.5[j]	110.(1)	2279	–	[11b, 74b]

[a] *d*(M-C): durchschnittliche M-C-Abstände nach Lit. [64]. [b] $\bar{\nu}$ (CO)_{IR}: Wellenzahl der IR-aktiven CO-Schwingung oder ihr numerischer Mittelwert. [c] *d*(M-X): durchschnittliche M-X-Abstände. [d] Elektronenbeugungs-Daten. [e] $\bar{\nu}(F_{1u})$ von [Ir(CO)₅]⁺. [f] EXAFS-Daten, *d*(C-O) ist nicht genau bestimmt. [g] *d*(M-C)-Daten für M = Pt. [h] *d*(M-C) für μ^2 -CO. [i] *d*(M-C)-Daten für Cyanokomplexe [64]. [j] L_F kennzeichnet [HB(3,5(CF₃)₂Pz)]⁻ (Pz = Pyrazolyl). [k] Lit. [74b]: Hg(CN)₂.

thermische Bewegungskorrekturen nicht einheitlich angewendet wurden. Ein gutes Beispiel ist das lineare Kation $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$.^[11b] Der Mittelwert $\bar{\nu}(\text{CO})$ beträgt 2279 cm^{-1} , der bisher höchste für ein Metallcarbonyl-Kation. Es ist daher eine sehr kurze C-O-Bindung zu erwarten. Die Röntgenbeugungsdaten bei 195 K ergeben eine C-O-Bindungslänge von $110.4(12) \text{ pm}$. Nach thermischer Bewegungskorrektur beträgt diese allerdings 112.6 pm und ist damit fast identisch zu 112.81 pm , dem C-O-Abstand für gasförmiges CO.^[151] Problematisch sind auch Strukturbestimmungen geringer Genauigkeit. Für $[\text{Ag}(\text{CO})_2][\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ ^[54, 56] wird in Tabelle 4 die sehr kurze C-O-Bindungslänge von 107 pm angegeben. Die Standardabweichung von $\pm 5 \text{ pm}$ macht eine genauere Diskussion sinnlos. Die Daten in Tabelle 4 lassen die Feststellung zu, daß C-O-Bindungslängen für kationische Metallcarbonyl-Derivate am unteren Ende, häufig unter q_1 ^[64] liegen, während die $\bar{\nu}(\text{CO})$ -Daten ähnlich hoch oder höher als die des freien CO (2143 cm^{-1})^[149] sind.

Nimmt man eine verringerte π -Rückbindung als Ursache für die kurzen, starken C-O-Bindungen an, dann sollte sich dies in einer Verlängerung der M-C-Bindung widerspiegeln. Eine solide Basis für eine sinnvolle Bewertung der M-C-Abstände in Tabelle 4 ist schwer zu finden, da es sich um elf Metalle handelt und die Oxidationsstufen von -1 bis $+3$ reichen. Sowohl Metallradien^[152] als auch Shannon-Radien^[153, 154] sind wenig brauchbar, da letztere zum Teil für andere Oxidationsstufen oder unterschiedliche Koordinationszahlen als die hier vorliegenden tabelliert sind. Wir beziehen uns daher auf mittlere $\bar{d}(\text{M-C})$ -Werte von Carbonylverbindungen bekannter Struktur.^[64] Leider fehlen bis 1989 – aus diesem Jahr stammt die letzte Ausgabe des Cambridge Data Index^[64] – Abstände für terminale Pd^{II}-CO-Bindungen. In solchen Fällen benutzen wir für Vergleiche $\bar{d}(\text{Pt}^{\text{II}}\text{-CO})$ -Werte, was angesichts der Ähnlichkeit der Metallradien von Pd und Pt^[152] (134 bzw. 135 pm) sowie der Shannon-Radien von Pd^{2+} und Pt^{2+} in quadratisch-planarer Konfiguration (78 bzw. 74 pm) zulässig erscheint.^[153, 154]

Für die Metallcarbonyl-Derivate der Münzmetalle (Cu, Ag, Au) und Quecksilber gibt es überwiegend neuere Strukturdaten, die noch nicht tabelliert sind. Zum Vergleich sind die Bindungslängen von M-CN-Komplexen^[64] herangezogen, die jedoch wegen der besseren σ -Donorfähigkeit von CN^- ^[72, 73] kleiner sind (z. B. $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$, $208.3(10) \text{ pm}$,^[11b] und das isoelektronische $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $201.5(3) \text{ pm}$).^[74b]

Zwei Bemerkungen technischer Natur scheinen angebracht. Die meisten Strukturdaten in Tabelle 4 wurden durch Röntgenbeugung an Einkristallen erhalten. Die Struktur von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ stammt aus einer Neutronenbeugungsstudie^[74b], und die Strukturen von $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) wurden durch Elektronenbeugung^[150] ermittelt. Die Molekülstruktur von *fac*- $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{F}_3$ ^[22b] wurde aus der Analyse von EXAFS-Daten erhalten. Diese Methode ermöglicht in diesem Fall keine zuverlässige Aussage über C-O-Abstände. Des weiteren führen die bekannten Schwierigkeiten bei der Positionsbestimmung von leichten neben schweren Atomen häufig zu hohen Standardabweichungen.

Die M-C-Bindungslängen der 19 Metallcarbonyl-Derivate in Tabelle 4 liegen zwischen 180 und 210 pm. Für die anionischen und neutralen oktaedrischen Spezies $[\text{M}(\text{CO})_6]^-$ ($\text{M} = \text{Nb},$

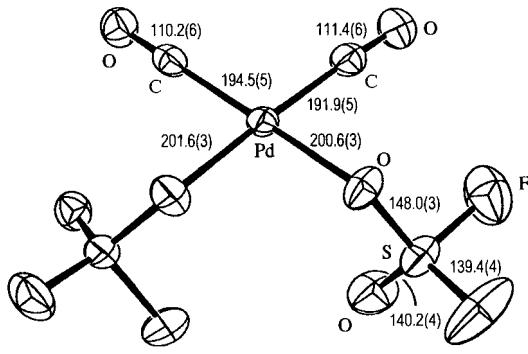
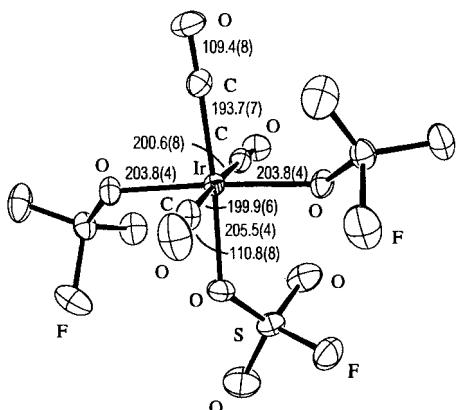
Ta)^[70b] und $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) sind die M-C-Abstände im Vergleich zu den Durchschnittswerten $\bar{d}(\text{M-C})$ recht lang. Für die Carbonyl-Derivate mit Metallen in positiven Oxidationsstufen werden ebenfalls lange M-C-Bindungen gefunden. Diese Beobachtung erscheint zunächst unerwartet, da positive Ladungen üblicherweise die angrenzenden Bindungen stärken und verkürzen. Dies ist besonders deutlich bei den Iridium(III)-Derivaten,^[14, 19, 22b] wo die gemessenen M-C-Bindungen um $10\text{--}15 \text{ pm}$ länger sind als die tabellierten Durchschnittswerte $\bar{d}(\text{M-C})$ (aus 148 Strukturen). Sogar der q_1 -Wert mit 189.8 pm ^[64] ist deutlich kleiner. Kleinere Unterschiede bestehen für die M-C-Bindungen in *cis*- $\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2$ ^[18b] und $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$.^[11b]

In allen Fällen liegen die $\bar{\nu}(\text{CO})$ -Werte zwischen 2200 und 2279 cm^{-1} , was mit einer starken σ -Bindung und einer sehr geringen π -Rückbindung zwischen Metall und C in Einklang ist.

Für Komplexe mit einfach positiv geladenen Metallzentren werden nur kleine Abweichungen von den mittleren $\bar{d}(\text{M-C})$ -Werten beobachtet. Die M-C-Bindungslängen für $\text{M} = \text{Re}$ oder Ag sind länger und die für $\text{M} = \text{Cu}$ und Au etwas kürzer als die tabellierten Mittelwerte. In Komplexen mit einem gemeinsamen Liganden, $[\text{HB}(3,5(\text{CF}_3)_2\text{Pz})_3]^-$ ^[61\text{--}63] folgen $d(\text{M-C})$ und $\bar{\nu}(\text{CO})$ der Reihe $\text{Ag} > \text{Au} > \text{Cu}$. Im Cu-Komplex ist $\bar{\nu}(\text{CO})$ nur wenig größer als 2143 cm^{-1} (freies CO)^[149], so daß nur eine schwache σ -Hin- und π -Rückbindung vorliegt. Sogar für $[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2](\text{SO}_3\text{F})_2$ ^[17] mit zweizähnigen, symmetrisch verbrückenden CO-Gruppen ist die C-O-Bindungslänge mit $113.3(6) \text{ pm}$ deutlich kleiner als die mittlere Länge von 117.1 pm oder der q_u -Wert von 115.9 pm für diesen Bindungstyp.^[64] Auch in dieser Anordnung scheint eine verminderte π -Rückbindung vorzuliegen. In dieser Verbindung ist $d(\text{Pd-C})$ etwas kleiner als $\bar{d}(\text{M-C})$ von 200.4 pm und nahezu identisch mit dem q_u -Wert von 197.9 pm .^[64]

Die in Tabelle 4 aufgeführten Daten erlauben den Schluß, daß in den Metallcarbonyl-Kationen mit wachsender Oxidationsstufe die M-C-Bindungslänge zunimmt und die C-O-Bindung verstärkt wird, was auch anhand der Schwingungswellenzahlen gut zu erkennen ist. Die beobachteten signifikanten kovalenten M-X-Abstände in kationischen Metallcarbonylkomplexen machen deutlich, daß in Tabelle 4 homoleptische Carbonylkomplex-Kationen nur in drei strukturell charakterisierten Salzen vorliegen: $[\text{Re}(\text{CO})_6][\text{Re}_2\text{F}_{11}]$,^[130b] $[\text{Ag}(\text{CO})_2][\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ ^[54, 56] und $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$.^[11b] Eine ionische Struktur wurde auch für $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ festgestellt.^[14] $\text{Ag}(\text{CO})[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ dagegen enthält kein isoliertes $[\text{Ag}(\text{CO})]^+$ -Ion und ist besser als kovalenter Komplex zu formulieren.^[53] Die Längen der beiden Ag-O-Bindungen zur Teflatgruppe (OTeF_5) von $232.4(6)$ und $243.6(7) \text{ pm}$ ^[53, 54] ähneln denen der Ag-O-Wechselwirkungen von $235.7(5)\text{--}244.8(5) \text{ pm}$ in $\text{Ag}^+\text{-Succinimid-Komplexen}$ ^[155] und Durchschnittswerten von 257.5 pm in $\text{Ag}^+\text{-Ether-Komplexen}$.^[64] Die Koordinationszahl 3 für Silber in $\text{Ag}(\text{CO})[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ ist üblich,^[156] z. B. in $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$.^[72, 73] Ein überzeugender Beweis für die Existenz der isolierten Kationen $[\text{Ag}(\text{CO})]^+$ und $[\text{Au}(\text{CO})]^+$ steht somit noch aus.

Die Molekülstrukturen der beiden Metallcarbonyl-Fluorsulfate, *cis*- $\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2$ ^[18b] und *mer*- $\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$ ^[19] sind in den Abbildungen 2 und 3 wiedergegeben. Die bemerkenswerten Unterschiede in den Konfigurationen sind durch die Synthesen bedingt. *cis*- $\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2$ entsteht durch nucleophile

Abb. 2. Molekülstruktur von *cis*-Pd(CO)₂(SO₃F)₂[18].Abb. 3. Molekülstruktur von *mer*-Ir(CO)₃(SO₃F)₃[19].

Substitution von CO in primär gebildetem [Pd(CO)₄]²⁺^[18] durch SO₃F⁻ in HSO₃F-Lösung. Dagegen bildet sich *mer*-Ir(CO)₃(SO₃F)₃ zusammen mit ca. 15% des *fac*-Isomers durch langsame CO-Addition an Ir(SO₃F)₃^[129] in HSO₃F. Beide Geometrien sind somit dem *trans*-dirigierenden Effekt der CO-Liganden^[157] zuzuschreiben.

Wie aus den beiden Abbildungen und aus den Tabellen in Lit.^[18b, 19] ersichtlich wird, ist die Mehrzahl der Strukturparameter, Bindungslängen und -winkel für beide Verbindungen nahezu identisch. Es gibt aber auch einige Unterschiede: Während die Metall-Sauerstoff-Bindungslängen mit ca. 200 pm in beiden Verbindungen ähnlich sind, unterscheiden sich die Metall-CO-Bindungslängen in interessanter Weise. Die Länge der Bindung zwischen Ir und dem C-Atom der zu SO₃F *trans*-ständigen CO-Gruppe ähnelt mit 193.7(7) pm sehr den Pd-C-Abständen von 194.5(5) und 191.9(5) pm. Die Ir-C-Abstände für die lineare Ir(CO)₂-Gruppe sind mit 199.9(6) und 200.6(6) pm deutlich länger. Dies deutet auf eine geringere Metall→CO-π-Rückbindung in dieser Gruppe hin. Die FSO₂O-Liganden scheinen eher als schwache π-Elektronendonoren zu fungieren. Man sollte somit auch einen Unterschied in den CO-Bindungslängen erwarten, wobei ein kleinerer CO-Abstand in der linearen Ir(CO)₂-

Gruppe zu erwarten ist. Dies ist allerdings nicht der Fall. Alle fünf CO-Bindungslängen sind innerhalb der Fehlgrenzen identisch. Darüber hinaus sind die mittleren Schwingungswellenzahlen $\bar{\nu}(\text{CO})$ mit 2218 cm⁻¹ für beide Verbindungen ebenfalls identisch.^[18, 19] Somit müssen noch andere Effekte die Elektronendichte in den π*-Orbitalen der CO-Liganden beeinflussen. Sie werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

2.4.2. Externe Bindungsparameter

Wie erstmals während der Strukturbestimmung von *cis*-Pd(CO)₂(SO₃F)₂ festgestellt,^[18b] gibt es schwache signifikante sekundäre Wechselwirkungen vorwiegend zwischen den C-Atomen der CO-Gruppen und den nicht koordinierenden terminalen O-Atmen der FSO₂O-Gruppe, die scheinbar zu kleinen Änderungen der π*-Elektronendichte der CO-Gruppe führen. Sekundäre Bindungen sind nach dem Vorschlag von Alcock^[67] durch Abstände erkennbar, die größer als die Summe der kovalenten,^[65, 152] jedoch signifikant kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien^[68] sind. Für die hier betrachteten C-O- und C-F-Wechselwirkungen beträgt die Summe der kovalenten Radien 143.1 bzw. 141.1 pm^[152] und die Summe der van-der-Waals-Radien 322 bzw. 317 pm.^[68] Die beobachteten C-O- bzw. C-F-Abstände fallen ungefähr in den Bereich von 260 bis 300 pm (Tabelle 5). In den obigen Strukturen fungiert das C-Atom der Carbonylgruppe als Acceptor und das O-Atom der Fluorsulfatgruppe als Donor für sekundäre Wechselwirkungen. Fünf solcher Wechselwirkungen pro C-Atom gibt es für *cis*-Pd(CO)₂(SO₃F)₂^[18b] und im Mittel etwa vier für *mer*-Ir(CO)₃(SO₃F)₃.^[19] Einzelheiten über Zahl und Ausmaß der sekundären Wechselwirkungen sind aus Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5. Sekundäre Wechselwirkungen in Metallcarbonyl-Kationen.

Geometrie, Verbindung	sekundäre Wechselwirkungen		Lit.
	Typ (Zahl)	Abstand [pm]	
linear			
Ag(CO)[B(OTeF ₅) ₄]	Ag-F	intrra- und intermolekular (4)	295.9(6)–307.6(8) [56]
[Ag(CO) ₂] ₂ [B(OTeF ₅) ₄] (<i>d</i> _w (Ag-F) 319 pm) [c]	Ag(1)-F	interionisch (7)	275(1)–319(1) [56]
	Ag(2)-F	interionisch (2)	302(1) (2x)
	Ag(3)-F	interionisch (4)	296(1) (2x), 309(1) (2x)
[Hg(CO)] ₂ [Sb ₂ F ₁₁] ₂ (<i>d</i> _w (Hg-F) 302 pm)	Hg-F	interionisch (4)	259.5(5) (2x), 269.1(4) (2x) [11]
	C-F	interionisch (4)	265(1)–300(1)
	C-F	zwischen Schichten (1)	275(1)
quadratisch-planar			
<i>cis</i> -Pd(CO) ₂ (SO ₃ F) ₂ (<i>d</i> _w (Pd-O) 315 pm)	C(1)-O	intermolekular (4)	283.9(6)–317.2(6) [18]
	C(1)-F	intramolekular (1)	305.1(6)
	C(2)-O	intermolekular (4)	283.9(6)–317.2(6)
	C(2)-O	intramolekular (1)	284.3(6)
	Pd-O	intramolekular (1)	300.7(4)
	O-O	intramolekular (1)	286.1(5)
oktaedrisch			
<i>mer</i> -Ir(CO) ₃ (SO ₃ F) ₃	C(1)-O[a]	inter- (3) und intramolekular (1)	277(1)–307(1) [19]
	C(2)-O	inter- (2) und intramolekular (2)	
	C(3)-O	inter- (1) und intramolekular (1)	
	C(3)-F	intramolekular (1)	306(1)
[Ir(CO) ₅ Cl][Sb ₂ F ₁₁] ₂	C(1)-F[b]	interionisch (2)	284(2), 290(2) [14]
	C(2)-F	interionisch (3)	278(2)–300(2)
	C(3)-F	interionisch (3)	
	C(5)-F	interionisch (3)	
	C(4)-F	interionisch (4)	277(2)–298(2)

[a] CO-Gruppe *trans* zu SO₃F. [b] CO-Gruppe *trans* zu Cl. [c] *d*_w = Summe der van-der-Waals-Radien.

Zum zentralen Metallatom bestehen, wie in *cis*- $\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2$ mit einem großen Pd-O-Abstand von 300.7 pm, nur sehr schwache Wechselwirkungen. Diese sind im Hinblick auf die Summe der van-der-Waals-Radien von 322 pm^[68] als schwach anzusehen. Eine schwache CO-OS-Wechselwirkung mit einem O-O-Abstand von 286.1 pm in *cis*- $\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2$ ^[18b] macht die klare Bevorzugung von C als Acceptor deutlich. Für *mer*- $\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$ ^[19] sind keine Wechselwirkungen zum Ir-Atom vorhanden, da das Metallatom hier schwerer zugänglich ist als im quadratisch-planaren *cis*- $\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2$.

Sekundäre Wechselwirkungen bestehen auch in den Komplexen der Gruppe 11, z. B. in $\text{Ag}(\text{CO})[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ ^[53, 56] in $[\text{Ag}(\text{CO})_2]\text{B}(\text{OTeF}_5)_4$ ^[54, 56] und sogar im Stammkomplex $\text{Ag}[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ ^[158]. Für die beiden $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Salze von $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$ ^[11b] und $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{2+}$ ^[14] sind einige signifikante Wechselwirkungen in Tabelle 5 aufgelistet. In diesen Fällen ist die Wechselwirkung größtenteils interionisch. Das Fluoratom des $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ions fungiert als Donatoratom.

Für $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Salze gibt es einen weiteren Hinweis auf interionische Wechselwirkungen. Wie in $[\text{H}_3\text{O}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ ^[106] weicht das Anion von der idealen D_{4h} -Symmetrie ab. Besonders deutlich wird dies am Sb-F_b-Sb-Winkel, der zwischen 145.9(2) und 149.4(3) $^\circ$ in $[\text{H}_3\text{O}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ ^[106] und 147.6(3) $^\circ$ in $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ^[11b] liegt. In $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ ^[14] ist die Abweichung von der Linearität weniger stark: Es treten zwei Sb-F_b-Sb-Winkel von 153.2(6) und 156.5(6) $^\circ$ auf.

In der Struktur von $[\text{Re}(\text{CO})_6][\text{Re}_2\text{F}_{11}]$ sind dagegen keine interionischen Wechselwirkungen zu erkennen.^[130b] Demzufolge ist das Anion $[\text{Re}_2\text{F}_{11}]^-$ D_{4h} -symmetrisch. In $\text{Re}(\text{CO})_5(\mu\text{F})\text{-ReF}_5$ ^[130c] ist der kürzeste C-F-Abstand mit 317.0 pm fast identisch mit der Summe der van-der-Waals-Radien. In den beiden Rhenium-Carbonylverbindungen ist somit das C-Atom entweder wenig elektrophil oder für sekundäre Wechselwirkungen schwerer zugänglich.

Für *fac*- $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{F}_3$ ^[22] wurden nach EXAFS-Analysen zwei lange Ir-F-Abstände von 339.0(7) und 356.0(8) pm beschrieben.^[22b] Ob aber diese Fluoratome auch intermolekulare Wechselwirkungen zum Kohlenstoffatom eingehen, ist unklar. In $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$ ^[33] sind die linearen Moleküle im Kristallgitter antiparallel angeordnet, so daß C-Cl-Abstände von 335 pm resultieren, die wenig kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (345 pm)^[68] sind.

Die in Tabelle 5 aufgeführten Wechselwirkungen lassen sich in vier Gruppen einteilen: 1) In molekularen Carbonylderivaten findet man inter- und intramolekulare Wechselwirkungen. 2) In ionischen Derivaten treten meist interionische Wechselwirkungen auf. 3) Sehr selten gibt es Wechselwirkungen zwischen Schichten wie in $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ^[11b]. 4) Ebenfalls selten sind in Fluorsulfaten C-F-Wechselwirkungen, da das Sauerstoffatom in SO_3F basischer als das Fluoratom ist. Dieser Befund ist in guter Übereinstimmung mit dem Koordinationsverhalten der FSO_2O -Gruppe in Metallfluorsulfaten, in denen die Verknüpfung über ein, zwei oder drei O-Atome der FSO_2O -Gruppe erfolgt, während die Koordination über das F-Atom äußerst selten ist.^[159]

In Tabelle 5 sind in den meisten Beispielen die C-Atome der CO-Gruppen die bevorzugten Acceptoren für sekundäre Wechselwirkungen, da in den Metallcarbonyl-Kationen, in denen die

π -Rückbindung signifikant verringert ist, das C-Atom ausgesprochen elektrophil ist. Eine ab-initio-Studie an den Carbonylkomplex-Kationen und isoelektronischen Cyanokomplex-Anionen vom Typ $[\text{M}(\text{CX})_n]^{+/-}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}; \text{X} = \text{O}, \text{N}; n = 1, 2, 3$) unter Verwendung relativistischer Kernpotentiale^[160] ergab, daß sich die positive Ionenladung der Kationen über das Metallatom und die C-Atome verteilt, während die O-Atome negativ geladen sind. Die nebeneinander liegenden positiven Partialladungen an M und C machen die recht langen M-C-Bindungen, insbesondere bei den formalen Metalladlungen von +2 und +3 (siehe Tabelle 4), verständlich. Diese Ladungsverteilung erklärt auch, warum neben dem C-Atom auch das Metallzentrum als Acceptor für sekundäre Wechselwirkungen fungieren kann. Beide Zentren sind in linearen Kationen gut zugänglich. Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ^[11b] macht dies deutlich: Im linearen Kation (der Hg-C-O-Winkel beträgt 177.7(7) $^\circ$) haben das Hg-Zentrum und die beiden C-Atome jeweils vier interionische Wechselwirkungen zu F-Atomen des gewinkelten $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ions. Für das C-Atom gibt es noch eine zusätzliche C-F-Wechselwirkung zwischen den Schichten. Sämtliche interionischen Wechselwirkungen sind von ähnlicher Stärke. Einzelheiten der sehr regelmäßigen räumlichen Anordnung der Fluoratome um Hg und C sind in Abbildung 4 gezeigt. Während die Umgebung

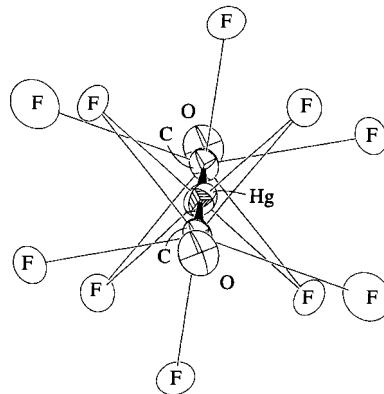


Abb. 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ^[11b], in der die nächsten interionischen Wechselwirkungen des $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$ -Ions dargestellt sind.

des Hg-Atoms verzerrt oktaedrisch ist, weist das C-Atom die Koordinationszahl 7 auf. Die sich daraus ergebende Geometrie ist als gestauchte pentagonale Bipyramide mit Hg und O in axialen Positionen angenähert beschreibbar. Sämtliche interionischen Wechselwirkungen in $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ bewirken die Bildung eines dreidimensionalen Netzes, das die Carbonylgruppen mit einbezieht.^[11b] Sie tragen weiter signifikant zur Stabilität des Metallcarbonyl-Kations im festen Zustand bei. Interessanterweise gibt es auch ähnliche intermolekulare Wechselwirkungen im isoelektronischen $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ^[74b, 161] und in HgCl_2 ,^[162] wobei das Hg-Zentrum durch N oder Cl koordiniert ist.

Im Unterschied zu $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ zeigen die Strukturen von $[\text{Ag}(\text{CO})_2]\text{B}(\text{OTeF}_5)_4$ ^[54, 56] und $\text{Ag}(\text{CO})[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ ^[53, 56] ausschließlich interionische Wechselwirkungen zwischen Ag und den O- oder F-Atomen der Anionen. Diese Ag-O- und Ag-F-Wechselwirkungen ähneln in ihrer Stärke denen in der Ausgangsverbindung $\text{Ag}[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$,^[158] wo sie et-

was zahlreicher sind (sechs Ag-F- und drei Ag-O-Wechselwirkungen) als in $\text{Ag}(\text{CO})[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ ^[54] (vier Ag-F- und zwei kovalente Ag-O-Wechselwirkungen) oder in $[\text{Ag}(\text{CO})_2][\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$,^[56] wo für die drei $[\text{Ag}(\text{CO})_2]$ -Gruppen drei, vier bzw. sieben Ag-F-Abstände gefunden wurden. Sekundäre interionische Wechselwirkungen zum C-Atom der CO-Gruppen wie in allen anderen Beispielen in Tabelle 5 sind in den Silber(I)-Carbonylderivaten nicht vorhanden.^[163] Demzufolge sind in den Silber(I)-Carbonylverbindungen die CO-Liganden an der Bildung dreidimensionaler Netze nicht beteiligt. Die beobachtete leichte Abspaltung von CO unter Bildung von $\text{Ag}[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ ^[158] oder auch $\text{Ag}(\text{OTeF}_5)$ und $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ führt somit zu einer Erhöhung der Gitterenergie.^[56] Der Grund für die bevorzugte Koordination von Ag^+ lässt sich dadurch erklären, daß die positive Ladung der kationischen $\text{Ag}(\text{CO})$ -Komplexe überwiegend am Ag^+ -Atom lokalisiert zu sein scheint, was mit den Rechnungen von Veldkamp und Frenking^[160] in Einklang ist. So wurden für die linearen Kationen $[\text{M}(\text{CO})_2]^+$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) die Ladungsverteilungen $\text{Ag}^{+0,82}\text{C}^{+0,54}$ und $\text{Au}^{+0,61}\text{C}^{+0,60}$ berechnet.

Sobald die Koordinationszahl von 2 auf 4 und 6 steigt und sich die Geometrien von linear über quadratisch-planar nach oktaedrisch ändern, werden kaum noch sekundäre Wechselwirkungen zum Metallatom beobachtet, sondern vermehrt Wechselwirkungen zum C-Atom. Zusätzlich – dies ist in der Molekülstruktur von $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ^[11] besonders ausgeprägt – gibt es auch noch eine begrenzte Zahl von O-F- und intraanionischen F-F-Wechselwirkungen. Die interionischen O-F-Abstände von bis zu 282 pm sind deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien^[68] von 299 pm. Diese und auch die Cl-F-Wechselwirkungen mit Abständen zwischen 322 und 356 pm im Vergleich zur Summe der van-der-Waals-Radien von 322 pm sind wegen der C-F-Wechselwirkungen wahrscheinlich abstoßender Art. In oktaedrischen Carbonylkomplex-Kationen sind C-F-Wechselwirkungen nur unter gleichzeitiger Bildung von O-F-Wechselwirkungen möglich. Es ist allerdings auch möglich, daß sich die positive Partialladung in den hoch geladenen Kationen (+ 2 oder + 3) auch über das O-Atom verteilt, was zu schwachen, bindenden O-F-Wechselwirkungen führen sollte.

Es läßt sich zeigen, daß die vielen schwachen sekundären Wechselwirkungen einen stabilisierenden Effekt auf die Molekülstrukturen ausüben. Die Bildung ausgedehnter dreidimensionaler Netze zeigt sich am ausgeprägtesten bei $[\text{H}_3\text{O}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$.^[106] Im Vergleich dazu hat $[\text{H}_3\text{O}][\text{SbF}_6]$ ^[164] eine „ionische“, kubische Struktur. Diese Beispiele weisen auf die einzigartige Rolle hin, die das dioktaedrische $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ion einnimmt. Das Fehlen sekundärer F-C- oder O-C-Wechselwirkungen in den Ag^+ -Carbonylkomplexen^[53–56] ist sicher nur ein Grund für die beobachtete thermische Instabilität. Von Bedeutung sind die im Vergleich zur Au-C-Bindungsenergie geringe Ag-C-Bindungsenergie^[160] und die relativ niedrigen Gitterenergien für Salze mit großen einfach geladenen Ionen.^[165]

Es gibt zwei Bereiche, für die die hier beschriebenen sekundären Wechselwirkungen eine wichtige Aussage liefern:

- 1) Die Bevorzugung des C-Atoms der CO-Gruppe als Acceptor für Wechselwirkungen macht deutlich, daß in Metallcarbonyl-Kationen die CO-Gruppe im Sinne $\text{C}^\delta^+ \text{O}^\delta^-$ polarisiert ist. Kürzlich wurde diese Polarisierung durch ab-initio-Rechnungen bestätigt, und in gleicher Weise wurden die hohen

CO-Streckschwingungswellenzahlen und -Kraftkonstanten ge-deutet.^[166]

- 2) Es gibt experimentelle Hinweise^[9b, 11b, 19] und theoretische Betrachtungen,^[80] die für eine geringe Elektronendichte in den $2\pi^*$ -Orbitalen von CO in allen Carbonylkomplex-Kationen sprechen. Für $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ^[11b] oder $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$,^[14] bei denen sekundäre Wechselwirkungen gefunden werden, ist es unklar, ob die Restelektronendichte vom Metall (via π -Rückbindung) oder von den Anionen (via sekundärer Wechselwirkungen) herrührt.

Sekundäre interionische Wechselwirkungen treten auch bei Carbonylmetallaten auf. Sie werden als Ionenpaar-Effekte^[167] bezeichnet, wobei das O-Atom der Carbonylgruppe als Donor und das Kation als Acceptor fungiert. In Lösung schwach ionisierender Solventien kommt es zur Bildung von Ionenpaaren.

2.5. Spektroskopische Eigenschaften und Bindungsverhältnisse von kationischen Metalcarbonylkomplexen

Für eine eingehende Diskussion der Bindungsverhältnisse in homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen sind die hauptsächlich durch Röntgenbeugung erhaltenen Strukturdaten von begrenztem Nutzen, da sie ungenau und bisher nur für wenige relevante Verbindungen bekannt sind. Darum sind spektroskopische Daten für diese Substanzklasse besonders wichtig und äußerst aussagekräftig.

Schwingungsspektroskopische Daten ermöglichen außer der Aussage über die Symmetrie des Metallcarbonylfragments auch die Berechnung der C-O-Bindungsstärke. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen und $^1J_{\text{MC}}$ -Kopplungskonstanten sind hilfreich für die Charakterisierung der Metall-CO-Bindung. Die zahlreichen publizierten Schwingungs-^[146–149] und ^{13}C -NMR-Daten^[168] gestatten einen umfassenden Vergleich mit den entsprechenden Daten der Metallcarbonyl-Kationen (Tabelle 6).

2.5.1. Schwingungsspektren

Für die Zuordnung und Interpretation von Schwingungsdaten sollten drei einfache Bedingungen gelten:

- 1) Die Zusammensetzung und Identität der Metallcarbonylkomplexe sollte eindeutig sein, und die spektroskopischen Daten müssen reproduzierbar sein.
- 2) Wegen der hohen Symmetrie der Kationen (O_h , D_{4h} , $D_{\infty h}$) müssen IR- und Raman-Daten zur Verfügung stehen.
- 3) Die Schwingungsanalysen sollten sich zur Berechnung zuverlässiger Kraftkonstanten möglichst auf den gesamten Grundschatzschwingungsbereich erstrecken und Isotopenanalysen einbeziehen.

Die in Tabelle 6 aufgeführten Daten erfüllen im wesentlichen diese Bedingungen, so daß über die CO-Kraftkonstanten f_{CO} ein Vergleich mit anderen Carbonyl- und isoelektronischen Cyanokomplexen möglich wird. Sämtliche f_{CO} -Werte wurden nach der Methode von Cotton und Kraihanzel (CK)^[169] berechnet. Die zugrunde liegende Annahme von isolierten CO-Streckschwingungen ist für die homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen, die $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Werte zwischen 2200 und 2300 cm^{-1} aufweisen, während die übrigen Fundamentalschwingungen der Kationen unterhalb von 600 cm^{-1} liegen, erfüllt. Weiterhin ergab eine Normalkoordinatenanalyse für $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ unter Verwendung von

Tabelle 6. Spektroskopische Eigenschaften der homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen, Metallcarbonyl-Fluorsulfate und verwandter Verbindungen.

Verbindung [a]	$\tilde{\nu}(\text{CO})_{\text{IR}}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}(\text{CO})_{\text{Raman}}$ [cm ⁻¹]	f_{co} [10 ² N m ⁻¹]	δ_c	$^1J_{\text{MC}}$ [Hz]	Lit.
[Hg(CO) ₂] ²⁺	2278	2281	21.0	169	5220	[11]
[Hg ₂ (CO) ₂] ²⁺	2247	2248	20.4	189	3350	[11]
[Ag(CO) ₂] ⁺ [b]	2196	2220	19.7	172	232	[56]
[Au(CO)] ⁺	2217	2254	20.1	174		[16 b]
Au(CO)SO ₃ F [c]	2195	2198	19.5	162		[16]
[Pd(CO) ₄] ²⁺	2248	2278, 2263	20.6	144		[15]
cis-Pd(CO) ₂ (SO ₃ F) ₂	2227, 2208	2228, 2207	19.9	145		[18 a]
[Pd ₂ (μ -CO)] ²⁺	2006	2048	16.6			[21]
[Pd ₂ (μ -CO) ₂]SO ₃ F ₂	1977	2027	16.2	162 [c]		[17]
[Pt(CO) ₄] ²⁺	2244	2289, 2267	20.6	137	1550	[15]
Pt(CO) ₂ (SO ₃ F) ₂	2219, 2185	2218, 2181	19.6	131	2011	[18 a]
[Ir(CO)] ³⁺	2254	2295, 2276	20.8	121		[14]
mer-Ir(CO) ₃ (SO ₃ F) ₃	2249, 2208, 2198	2249, 2206, 2196	20.0, 19.5			[19]
fac-Ir(CO) ₃ (SO ₃ F) ₃	2232, 2156	2233, 2157	19.3			[19]
[Fe(CO) ₆] ²⁺	2204	2241, 2220	19.8	179		[13]
[Ru(CO) ₆] ²⁺	2199	2254, 2222	19.8	166		[12]
[Os(CO) ₆] ²⁺	2190	2259, 2218	19.8	147		[12]
[Mn(CO)] ⁺	2100	2185, 2128	18.2	195		[e] [44]
[Re(CO)] ⁺	2084	2197, 2122	18.1	171		[e] [45]
W(CO) ₆	1998	2126, 2021	16.4	192		[75, 168]
CO[d]	2143		18.6	184	125	[84, 16 b]
CO ⁺ (X ^{2Σ⁺) [d]}	2184		19.3			[151]
[HCO] ⁺ [d]	2184		21.3			[50 c]

[a] Alle Kationen als [Sb₂F₁₁]⁻-Salze. [b] Als [Nb(OTeF₆)₆]⁻-Salz. [c] In HSO₃F. [d] Gasphase. [e] Diese Arbeit, f_{co} nach der CK-Methode [169] berechnet.

¹³C- und ¹⁸O-Isotopendaten und den von Jones^[75] aufgestellten G- und F-Matrixelementen des allgemeinen Valenzkraftfeldes, daß sich die so berechnete CO-Kraftkonstante nicht signifikant von der nach der CK-Methode^[169] bestimmten unterscheidet.

Um die Diskussion zu beschränken, wird nachfolgend nur auf die homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen näher eingegangen. Die Metallcarbonyl-Fluorsulfate wurden fast alle strukturell charakterisiert. Sie weisen grundsätzlich kleinere CO-Kraftkonstanten als die entsprechenden homoleptischen Carbonylkomplex-Kationen auf, wobei die Kraftkonstanten innerhalb der Gruppen wenig variieren: 19.3 für fac-Ir(CO)₃(SO₃F)₃,^[19] 19.5 für Au(CO)SO₃F,^[16 a] 19.6 für cis-Pt(CO)₂(SO₃F)₂,^[18 a] 19.9 für cis-Pd(CO)₂(SO₃F)₂^[18 a] und 20.0/19.5 × 10² N m⁻¹ für mer-Ir(CO)₃(SO₃F)₃.^[19] An den beiden geometrischen Isomeren von Ir(CO)₃(SO₃F)₃ wird deutlich, daß die C-O-Bindungen *trans* zur SO₃F-Gruppe geschwächt werden.

Eine Basis für unsere Diskussion bilden die in Tabelle 7 aufgeführten Paare isoelektronischer Spezies, CO/CN⁻, CO⁺/CN und HCO⁺/HCN. Für die meisten sind aus den Analysen der Mikrowellen-^[51 b, 170, 171] und Elektronenspektren^[151, 172] sehr genaue Bindungslängen und aus letzteren auch Daten für $\tilde{\nu}(\text{CX})$ (X = O, N) bekannt. In den linearen Spezies HCO⁺ und HCN

ist die CX- stark mit der CH-Schwingung gekoppelt, so daß sich die CX-Kraftkonstanten nur durch eine Normalkoordinatenanalyse nach dem allgemeinen Valenzkraftmodell berechnen lassen.^[75] Im Unterschied zu CO, ist für das Cyanidion die Wahl geeigneter Daten problematisch. Aus den vielen bekannten Kristallstrukturen ergibt sich eine C-N-Bindungslänge von 110 ± 4 pm.^[173] Die Ursache für die große Ungenauigkeit ist bei ionischen Cyaniden in den thermischen Bewegungskorrekturen und in Fehlordnungen zu suchen. Außerdem sind die entsprechenden C-N-Bindungslängen in Cyanokomplexen gegenüber elektronischen Einflüssen nicht empfindlich. Dies spiegelt sich in dem aus 168 Strukturen von CN-Komplexen ermittelten mittleren C-N-Abstand von 114.6 pm wider; die Hälfte dieser C-N-Abstände liegen zwischen 113.8 und 115.4 pm.^[64] Selbstverständlich wird auch die Schwingungswellenzahl $\tilde{\nu}(\text{CN}^-)$ durch die Umgebung beeinflußt. Wir wählten den in einer detaillierten Studie von Field und Sherman^[174] ermittelten Wert von 2038 cm⁻¹ für das „freie Ion“ und berechneten daraus f_{CN} . Etwa größere Werte für f_{CN} (bis zu 16.5 × 10² N m⁻¹) wurden von anderen angegeben.^[75, 175]

Wenn man die Ungenauigkeit der Bindungslänge für das Cyanidion ignoriert, scheinen in Tabelle 8 alle C-O- Bindungslängen um etwa 5 pm kürzer als die der entsprechenden Cyanoverbindungen zu sein. Dies mag zum Teil auf Unterschiede in den Atomradien von O und N zurückzuführen sein. Die Summen der kovalenten Radien für Ein-, Zwei- und Dreifachbindungen^[152] sind für C-O sämtlich 4–5 pm kürzer als die für C-N. Ein relativ großer Unterschied von 2.8–3.4 × 10² N m⁻¹ besteht zwischen den Kraftkonstanten der Carbonyl- und der Cyanoverbindungen.

Abbildung 5 zeigt eine Korrelation von f_{co} und Bindungslängen für gasförmige CO-Derivate, deren genaue Bindungslängen und Kraftkonstanten bekannt sind.^[176, 177] Die mit einer Exponentialfunktion angepaßte Korrelation ist geeignet, CO-Bindungsstärken und -längen für Carbonylkomplexe abzuschätzen,

Tabelle 7. Bindungslängen $d(\text{C-X})$ (X = O, N), Strettschwingungswellenzahlen $\tilde{\nu}(\text{CX})$ und Kraftkonstanten f_{cx} für ausgewählte CO- und CN-Verbindungen.

Verbindung	$d(\text{C-X})$ [pm]	$\tilde{\nu}(\text{CX})$ [cm ⁻¹]	f_{cx} [10 ² N m ⁻¹]	Lit.	$\tilde{\nu}(\text{CX})$ [cm ⁻¹]	f_{cx} [10 ² N m ⁻¹]
CO	112.8	2143	18.6	[151]	[149]	[16 b]
CN ⁻	110(4)[a]	2038	15.8	[173]	[174]	[b]
CO ⁺	111.5	2184	19.3	[151]	[151]	[16 b]
CN	117.18	2042	15.9	[151]	[151]	[75]
HCO ⁺	110.71	2184	21.3	[51 b]	[176]	[16 b]
HCN	115.51	2097	18.3	[171, 172]	[75]	[75]

[a] Siehe Text. [b] Diese Arbeit.

Tabelle 8. Vergleich der Bindungskraftkonstanten für isoelektronische Paare von Metallcarbonyl-Kationen und Cyanokomplexen.

Komplex	Metallcarbonyl-Kationen f_{cx} [10^2 Nm^{-1}]	Lit.	Komplex	Cyanokomplexe f_{cx} [10^2 Nm^{-1}]	Lit.
d¹⁰-linear					
[Hg(CO) ₂] ²⁺	21.0	[11 a, b]	Hg(CN) ₂	18.1	[75]
[Hg ₂ (CO) ₂] ²⁺	20.4	[11 a]	[Au(CN) ₂] ⁻	17.6	[75]
[Au(CO) ₂] ⁺	20.1	[16 b]	[Ag(CN) ₂] ⁻	16.9	[75]
[Ag(CO) ₂] ⁺	19.7	[a][56]			
d⁸-quadratisch-planar					
[Pt(CO) ₄] ²⁺	20.6	[a][21]	[Pt(CN) ₄] ²⁻	17.5	[a][75]
[Pd(CO) ₄] ²⁺	20.6	[a][21]	[Pd(CN) ₄] ²⁻	17.5	[a][75]
d⁶-oktaedrisch					
[Ir(CO) ₆] ³⁺	20.8	[14]	[Ir(CN) ₆] ³⁻	16.9	[75]
[Fe(CO) ₆] ²⁺	19.8	[13]	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	16.0	[75]
[Ru(CO) ₆] ²⁺	19.8	[12]	[Ru(CN) ₆] ⁴⁻	16.0	[a][178]
[Os(CO) ₆] ²⁺	19.8	[12]	[Os(CN) ₆] ⁴⁻	16.0	[a][179]

[a] Diese Arbeit, berechnet nach der CK-Methode[169]; die dabei verwendeten Schwingungsdaten stammen aus den angegebenen Literaturstellen.

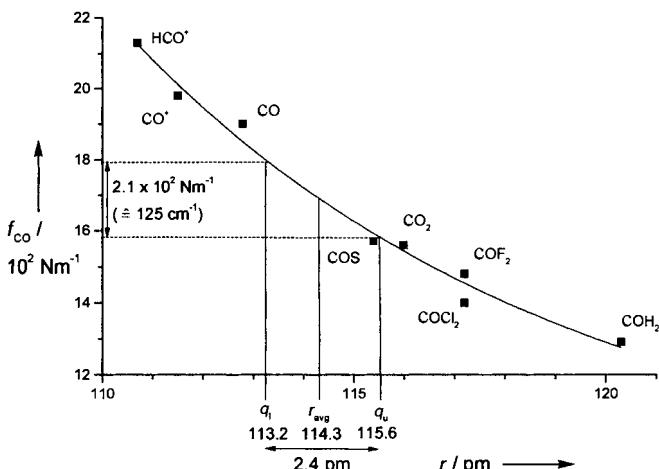


Abb. 5. CO-Kraftkonstanten als Funktion von CO-Bindungslängen (r_{avg} = aus 10022 Daten (Cambridge Index) ermittelte mittlere CO-Bindungslänge). Literaturangaben zu $f_{\text{CO}}/r_{\text{CO}}$: $\text{HCO}^+ [50 \text{ c}] / [51 \text{ b}]$, $\text{CO}^+ (\text{X}^2\Sigma^+)$ und $\text{CO} [151] / [151]$, $\text{COS} [176 \text{ a}] / [176 \text{ b}]$, $\text{CO}_2 [176 \text{ a}] / [176 \text{ c}]$, $\text{COF}_2 [177 \text{ a}] / [176 \text{ b}]$, $\text{COCl}_2 [177 \text{ b}] / [176 \text{ b}]$, $\text{COH}_2 [177 \text{ c}] / [176 \text{ c}]$.

wie dies z. B. bei $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ gezeigt wurde.^[16b] Das Einfügen von mittleren CO-Bindungslängen und den bereits erwähnten q_l - und q_u -Werten^[64] für Metallcarbonyle in Abbildung 5 ermöglicht eine weitere Aussage. 50% aller CO-Bindungslängen im Cambridge Data Index fallen in einen engen Bereich von 2.4 pm und sind innerhalb der üblichen Fehlernähte nahezu identisch. Die extrapolierten schwingungsspektroskopischen Daten dagegen erstrecken sich über Bereiche von $2.1 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ (f_{CO}) oder 125 cm^{-1} ($\tilde{\nu}(\text{CO})$), was eine viel genauere Differenzierung ermöglicht.

Der Nutzen von Valenzkraftkonstanten wird in Tabelle 8 durch den Vergleich homoleptischer Metallcarbonyl-Kationen mit den entsprechenden isoelektronischen und isostrukturellen Cyanokomplexen deutlich. Für beide Verbindungsgruppen sind die Kraftkonstanten f_{CO} und f_{CN} größer als die der freien Liganden CO und CN⁻ (siehe Tabelle 7). Dies bedeutet, daß in beiden Fällen die Ligand → Metall- σ -Bindung dominiert, während die π -Rückbindung in den aufgeführten Beispielen schwach ist. Die

Kraftkonstanten für die protonierten Liganden HCO⁺ bzw. HCN von 21.3×10^2 bzw. $18.3 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$ sind in beiden Reihen Grenzwerte. Die Liganden sind an H⁺ ausschließlich σ -gebunden, da π -Rückbindung nicht möglich ist. Bei den angegebenen Metallkomplexen kommen $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$ und $\text{Hg}(\text{CN})_2$ der Situation mit ausschließlich π -Bindung am nächsten, da die Kraftkonstanten von 21.0×10^2 bzw. $18.1 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$ innerhalb der Fehlernähte zu denen von HCO⁺ bzw. HCN identisch sind. Die im Vergleich zu HCO⁺ geringfügig kleinere Kraftkonstante von $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ könnte auf die signifikanten interionischen F-C-Wechselwirkungen (siehe Tabelle 5 und Abb. 4) zurückgeführt werden, die die Elektronendichte in den π^* -Orbitalen von CO erhöhen und damit die C-O-Bindung schwächen.

Steigt bei den CO- und CN⁻-Komplexen mit dem Metallatom in der Oxidationsstufe + 2 die Koordinationszahl von 2 über 4 auf 6, so fallen in beiden Reihen die C-X-Bindungsstärken (X = O, N) schrittweise. Die Abnahme in f_{ex} ist für die Cyanometallate ausgeprägter als für die Carbonylkomplex-Kationen.

Der beobachtete Trend ist eine gute Illustration der synergistischen Natur der Metallion-CO- bzw. Metallion-CN⁻-Bindung. Mit steigender Zahl von Liganden wächst durch die σ -Bindungen die negative Ladung am Zentralatom, und die π -Rückbindung nimmt daraufhin zu. Dies ist bei CN⁻ ausgeprägter als bei CO, da Cyanid ein besserer σ -Donor ist.^[11, 72, 73] Im Endeffekt werden die C-X-Bindungen (X = O, N) durch die zunehmende M → C- π -Rückbindung geschwächt. Ein zweites Beispiel für die synergistische Natur der Metall-Ligand-Bindung in CO- und CN⁻-Komplexen findet sich in den drei Paaren isosterer Komplexe der 5d-Reihe: linearem $[\text{Au}(\text{CX})_2]^{±1}$, quadratisch-planarem $[\text{Pt}(\text{CX})_4]^{±2}$ und oktaedrischem $[\text{Ir}(\text{CX})_6]^{±3}$ mit X = O, N. In dieser Reihe steigt die Oxidationsstufe des Metalls jeweils um 1 und die Koordinationszahl jeweils um 2. Es ist festzustellen, daß mit steigender Koordinationszahl die Werte für f_{CN} fallen und die für f_{CO} ansteigen. Anscheinend nimmt für Carbonylkomplex-Kationen die π -Rückbindung mit steigender Oxidationsstufe ab, während sie in den isoelektronischen Cyanokomplex-Anionen zunimmt.

Innerhalb der Reihen isostruktureller Metallcarbonyle und Cyanometallate^[178, 179] der Gruppen 10 (Pd und Pt) und 8 (Fe, Ru, Os) sind die Kraftkonstanten nahezu identisch. Dies ist in der Gruppe 11 nicht der Fall: Die C-X-Bindungen in den Silberkomplexen sind deutlich schwächer als die in den Goldkomplexen. Der Wert für f_{CO} von $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$ ist mit $19.7 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$ der niedrigste Wert aller Metallcarbonyl-Kationen in Tabelle 8. Da sekundäre Wechselwirkungen zwischen den Anionen und dem C-Atom nicht auftreten,^[162] könnte eine geringere Polarisierung von CO für die schwache C-O-Bindung in $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$ verantwortlich sein.

Hinweise für die Bedeutung polarer Anteile zur Stärkung der C-N-Bindung stammen von zwei kationischen Derivaten von Hg(CN)₂.^[180] Die Solvolyse von Hg(CN)₂ in wasserfreier HF in Gegenwart von AsF₅ oder BF₃ liefert Feststoffe, die als $[\text{Hg}(\text{CN})][\text{AsF}_6]$ oder $[\text{Hg}(\text{CN})][\text{BF}_4]$ beschrieben werden und IR-Banden bei 2290 bzw. 2270 cm⁻¹ aufweisen. Damit beträgt in der ersten Verbindung die CN-Kraftkonstante $19.9 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$. Nach unserer Kenntnis ist dies die größte Kraftkonstante für isolierbare CN-Verbindungen. Im Kation $[\text{Hg}(\text{CN})]^+$

ist die positive Ionenladung zwischen Hg und C verteilt, so daß sich für den Liganden eine Ladungsverteilung $C^{\delta+}N^{\delta-}$ ergibt. Interessanterweise ist das isoelektronische Kation $[Hg(CO)]^{2+}$ bisher nicht bekannt.

Eine weitere informative Korrelation berührt ausschließlich Metallhexacarbonylkomplexe. Die Schwingungsspektren im CO-Streckschwingungsbereich von $W(CO)_6$,^[75, 149, 168, 181] $[Re(CO)_6]^{3+}$,^[44, 130, 132] $[Os(CO)_6]^{2+}$,^[12-14] und $[Ir(CO)_6]^{3+}$ ^[14] sind in Abbildung 6 wiedergegeben. Alle drei Grundschatzungen-

Kraftkonstanten f_{co} sowie der ^{13}C -chemischen Verschiebung (die in Abschnitt 3.5.2 diskutiert werden) und der Kernladungszahl bzw. Oxidationsstufe der jeweiligen Metallzentren. Da die Raman-Spektren der beiden Carbonylmutteralate $[Hf(CO)_6]^{2-}$ und $[Ta(CO)_6]^{-}$ nicht bekannt sind, wurden deren Kraftkonstanten durch eine Extrapolation aus dem linearen Zusammenhang zwischen $\tilde{v}(F_{1u})$ und f_{co} der restlichen vier $[M(CO)_6]$ -Spezies zu 12.8 bzw. $14.2 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ abgeschätzt. Wie in Abbildung 7 zu erkennen, nimmt die C-O-Bindungsstärke mit

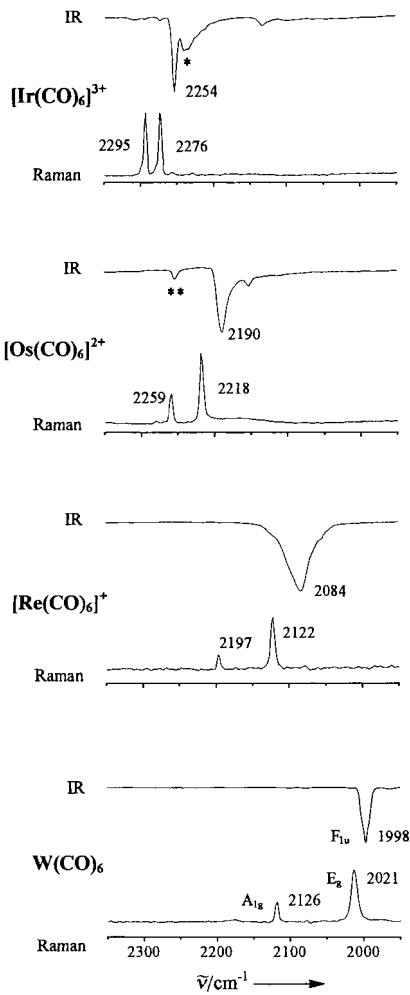


Abb. 6. Schwingungsspektren (ν_{CO} -Bereich) der isosteren oktaedrischen Hexacarbonylkomplexe $[M(CO)_6]^n$ ($n = 0 - 3$) der 5d-Metalle (mit einem Stern ist die IR-Bande des Hydrolyseprodukts von $[Ir(CO)_6]^{3+}$ und mit zweien die des Kations $[Os(CO)_6]^{3+}$ bei 2252 cm^{-1} gekennzeichnet).

gen verschieben sich mit wachsender Oxidationsstufe des Metalls zu höheren Wellenzahlen. Zusätzlich wird der Abstand zwischen den beiden Raman-aktiven Banden $\nu_1(A_{1g})$ und $\nu_3(E_g)$ von 105 cm^{-1} in $W(CO)_6$ bis 19 cm^{-1} in $[Ir(CO)_6]^{3+}$ ständig kleiner. Die totalsymmetrischen A_{1g} -Bande nimmt an Intensität relativ zur E_g -Bande ständig zu. Die Ursache für diesen Trend ist in der abnehmenden elektronischen Schwingungskopplung der CO-Liganden in $W(CO)_6$ bis $[Ir(CO)_6]^{3+}$ zu suchen.

Mit den Anionen $[Ta(CO)_6]^-$ ^[70c, 149] und $[Hf(CO)_6]^{2-}$ ^[7, 71b] ist die Reihe der isoelektronischen Metallhexacarbonylkomplexe vollständig. Abbildung 7 zeigt die Beziehung zwischen der

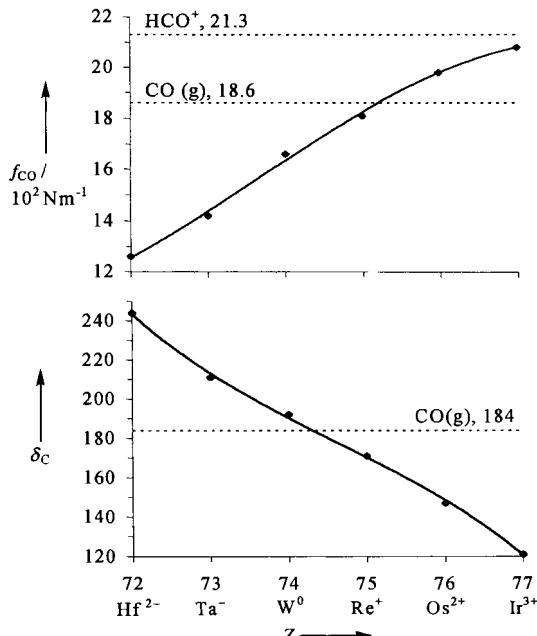


Abb. 7. Abhängigkeit der CO-Kraftkonstante und ^{13}C -NMR-Verschiebung in den isosteren oktaedrischen Hexacarbonylkomplexen $[M(CO)_6]^n$ ($n = -2$ bis $+3$, $M = \text{Hf, Ta, W, Re, Os, Ir}$) von der Kernladungszahl Z . Die Daten von CO und HCO^+ markieren Grenzen für den jeweiligen Bindungstyp (siehe Text).

wachsender Oxidationsstufe des Metallzentrums ständig zu. Die gesamte Änderung von f_{co} innerhalb der Reihe beträgt $8 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$. Der Anstieg von f_{co} nimmt zu Ir^{3+} hin ab und beträgt zwischen $[Os(CO)_6]^{2+}$ und $[Ir(CO)_6]^{3+}$ nur noch $1 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$, so daß die ansonsten lineare Kurve bei höheren Ordnungszahlen abgeflacht ist.

Die Kraftkonstanten für die Osmium(II)- und Iridium(III)-Carbonylverbindungen fallen in einen Bereich, der durch die f_{co} -Werte von CO und HCO^+ (18.6×10^2 bzw. $21.3 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$) begrenzt wird. Die f_{co} -Werte für die übrigen Metallhexacarbonylkomplexe liegen außerhalb dieses Bereichs.

Ähnliche Beziehungen sind für andere Hexacarbonylverbindungen der 4d- und 3d-Metalle möglich. Mit Ausnahme der von $[Tc(CO)_6]^+$ sind alle IR-aktiven F_{1u} -Grundschatzungen bekannt und in Tabelle 9 angegeben. Aufgeführt sind auch die ^{13}C -NMR-Verschiebungen, die in Abschnitt 2.5.2 diskutiert werden. Der Bereich für $\tilde{v}(\text{CO})$ ist mit 500 cm^{-1} viel größer als der für terminal gebundenes CO übliche Bereich ($1850 - 2125 \text{ cm}^{-1}$).^[1, 75, 146 - 149] Die F_{1u} -Werte für $[M(CO)_6]^n$ ($M = \text{Fe, Ru, Os}$) und für $[Ir(CO)_6]^{3+}$ ^[12 - 14] liegen deutlich über der Grenze von 2143 cm^{-1} für freies CO.^[149] Ähnlich hohe Wellenzahlen für die F_{1u} -Schwingungen sind kürzlich auch für

Tabelle 9. Spektroskopische Daten von Hexacarbonylverbindungen der Übergangsmetalle der Gruppen 4 bis 9.

δ_c [cm ⁻¹]	Gruppe					
	4	5	6	7	8	9
F_{1u}	[Ti(CO) ₆] ²⁻	[V(CO) ₆] ⁻	Cr(CO) ₆	[Mn(CO) ₆] ⁺	[Fe(CO) ₆] ²⁺	
	1748 246	1859 224	2000 212	2100 195	2203 179	
F_{1u}	[Zr(CO) ₆] ²⁻	[Nb(CO) ₆] ⁻	Mo(CO) ₆	[Tc(CO) ₆] ⁺	[Ru(CO) ₆] ²⁺	
	1757 245	1860 217	2004 204	—	2198 166	
F_{1u}	[Hf(CO) ₆] ²⁻	[Ta(CO) ₆] ⁻	W(CO) ₆	[Re(CO) ₆] ⁺	[Os(CO) ₆] ²⁺	[Ir(CO) ₆] ³⁺
	1757 244	1850 211	1998 192	2084 171	2190 147	2254 121

[Fe(CO)₆]³⁺ (2256 cm⁻¹)^[13] und [Os(CO)₆]³⁺ (2252 cm⁻¹) beobachtet worden, die zur Zeit näher untersucht^[181a] und theoretisch berechnet werden.^[181b]

Wie für die f_{co} - und f_{CN} -Werte in den Gruppen 8 und 10 (siehe Tabelle 8) sind auch alle F_{1u} -Wellenzahlen innerhalb einer Gruppe unabhängig (<10 cm⁻¹) vom jeweiligen Metall. Bei gleicher oktaedrischer Geometrie bleibt für sämtliche 15 Komplexe in Tabelle 9 die Komplexladung die einzige Variable, die den σ -Donor- π -Acceptorbeitrag zur M-CO-Bindung bestimmt.

Ausgehend von den Carbonylmetallaten der frühen Übergangsmetalle mit ausgeprägter π -Rückbindung wird die σ -Bindung mit wachsender Oxidationsstufe des Metalls zunehmend stärker. Wenn die Ladung auf + 2 und + 3 steigt, verringert sich der π -Beitrag, während der σ -Bindungsanteil wächst. Der Trend ließe sich zu den Gruppen 10 und 11 fortsetzen, doch scheinen Komplexe wie [Pt(CO)₆]⁴⁺ und [Au(CO)₆]⁵⁺ nicht mehr zu existieren. Diese Metalle bilden vielmehr als Kationen mit dem höchsten CO-Gehalt planares [Pt(CO)₄]²⁺(d⁸) und lineares [Au(CO)₂]^{+(d¹⁰).}

2.5.2. ¹³C-NMR-Spektren

Aus den ¹³C-NMR-Spektren der Metallcarbonylkomplexe sind zwei Meßgrößen zugänglich, die chemische Verschiebung δ_c und ferner bei Metallzentren, die einen Kernspin von 1/2 aufweisen, die Kopplungskonstante $^1J_{MC}$. Die chemische Verschiebung, die sich aus dem diamagnetischen und dem paramagnetischen Term zusammensetzt, reagiert wie die CO-Kraftkonstante auf σ -, π - und polare Bindungsanteile – aber in anderer Weise. Die Kopplungskonstante hängt im wesentlichen vom Fermi-Kontakt-Term ab und kennzeichnet die Stärke der M-C- σ -Bindung.

Wie in Abbildung 7 für die 5d-[M(CO)₆]-Komplexe und in den Tabellen 6 und 9 an weiteren Metallcarbonyl-Derivaten zu erkennen, lassen sich ähnliche Trends auch anhand der ¹³C-NMR-Verschiebungen feststellen. Die chemische Verschiebung von freiem ¹³CO bei $\delta = 184$ ^[16b, 168] relativ zu TMS gilt als Grenze für Carbonylkomplex-Kation-Derivate mit kleineren δ -Werten sowie für typische Carbonyle und hochreduzierte Carbonylmetallate mit höheren Resonanzfrequenzen und entsprechend höheren δ -Werten. Zwei Ausnahmen für diese Regel sind bisher bekannt: Die chemische Verschiebung von [Hg₂(CO)₂]²⁺ beträgt $\delta = 189$, und die Kationen [M(CO)₆]⁺ weisen Signale bei $\delta = 195$ (M = Mn) und 171 (M = Re) auf, deren Lagen größer bzw. kleiner als die des ¹³CO-Signals sind.

Wie aus Tabelle 9 für die oktaedrischen homoleptischen [M(CO)₆]-Komplexe zu erkennen, hängt die ¹³C-NMR-Verschiebung in den drei nd-Serien ($n = 3, 4, 5$) von der Oxidationsstufe der Metalle ab. Mit wachsender Ladung von - 2 nach + 3 sinken die δ_c -Werte, während die Kraftkonstanten steigen – wie auch aus Abbildung 7 für die 5d-Metalle ersichtlich ist. Ferner werden mit wachsender Atommasse die Resonanzfrequenzen kleiner, wobei sich f_{co} offensichtlich nicht ändert. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen sind innerhalb der Gruppe 4 sehr klein; sie werden aber für die übrigen Gruppen größer.

Anscheinend sind die zunehmende Lewis-Säurestärke und die gleichzeitige Verringerung der Metall → CO- π -Rückbindung für den im Periodensystem „horizontalen“ Trend, der δ_c und f_{co} in ähnlicher Weise beeinflußt, verantwortlich. Der „vertikale“ Trend von δ_c wird durch die wachsende Abschirmung des C-Atoms mit zunehmender Atommasse des Metalls verursacht. Als Konsequenz aus beiden Trends wird die niedrigste chemische Verschiebung von $\delta = 121$ für [Ir(CO)₆]³⁺ beobachtet.^[14] Anhand einer kürzlich durchgeföhrten Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Studie mit 18 [M(CO)₆]ⁿ-Komplexen wurde gezeigt, daß hauptsächlich der paramagnetische Beitrag die chemische Verschiebung bestimmt.^[181c] Dieser hängt ab von der Energiedifferenz zwischen den d π -Orbitalen des Metalls und den π^* -Orbitalen von CO.

Die δ_c -Werte von [Fe(CO)₆]³⁺^[13] und [Os(CO)₆]³⁺^[181] sind hier von Interesse, wurden allerdings noch nicht gemessen. Für beide Komplexe wird ein paramagnetischer Grundzustandsterm erwartet, der entsprechende Verschiebungen beeinflussen und zu breiten Signalen im ¹³C-NMR-Spektrum führen sollte.

Eine Abhängigkeit der ¹³C-NMR-Verschiebung von der Koordinationszahl ist in der 5d-Reihe [Ir(CO)₆]³⁺, [Pt(CO)₄]²⁺ und [Au(CO)₂]⁺ mit gleichem Verhältnis von der Zahl der CO-Liganden zur Ionenladung (2:1) zu erkennen. Die δ_c -Werte nehmen von 121 über 137 nach 174 mit steigender Ordnungszahl zu, während die f_{co} -Werte von 20.8 über 20.6 nach 20.1×10^2 N m⁻¹ nur geringfügig abnehmen. Die Substitution von CO in [Au(CO)₂]^{+[16]} und [M(CO)₄]²⁺ (M = Pd, Pt)^[15] durch SO₃F⁻ zu den Metallcarbonyl-Fluorsulfaten Au(CO)SO₃F^[16a] und cis-M(CO)₂(SO₃F)₂ (M = Pd, Pt)^[18] stärkt die M → CO- π -Rückbindung; sowohl f_{co} als auch δ_c nehmen ab. Interessanterweise ist für beide Pd^{II}-Spezies, [Pd(CO)₄]²⁺ und cis-Pd(CO)₂(SO₃F)₂, die chemische Verschiebung sehr ähnlich ($\delta = 144$ und 145). Entsprechend verhält es sich in der Gruppe 11. Die ¹³C-NMR-Verschiebungen für [Ag(CO)₂]⁺ und [Ag(CO)]⁺ sind mit $\delta = 172.3$ bzw. 171.4^[156] nahezu identisch und geringfügig kleiner als die von [Au(CO)₂]^{+[16b]} ($\delta = 174$).

Die bisher bekannten $^1J_{MC}$ -Kopplungskonstanten sind in Tabelle 6 aufgeführt. Sie betreffen die Kerne ¹⁹⁹Hg,^[11] ¹⁹⁵Pt^[181] und ¹⁰⁹Ag/¹⁰⁷Ag^[56]. Sämtliche J-Werte sind ungewöhnlich groß, häufig größer als die bisher mitgeteilten.^[11, 56] Beim Übergang von [Pt(CO)₄]²⁺ mit $^1J_{PtC} = 1550$ Hz zu Pt(CO)₂(SO₃F)₂ mit $^1J_{PtC} = 2011$ Hz ist deutlich die Zunahme der Pt-CO-Bindungsstärke zu erkennen. Entsprechendes gilt für das Paar [Hg(CO)₂]²⁺ und [Hg₂(CO)₂]²⁺ mit $^1J_{HgC} = 5220$ bzw. 3350 Hz. Damit korrelieren sehr deutlich die thermischen Stabilitäten: [Hg(CO)₂][Sb₂F₁₁]₂ ist bis weit über 100 °C thermisch stabil, [Hg₂(CO)₂][Sb₂F₁₁]₂ spaltet dagegen bereits bei Raumtemperatur CO ab.

Eine detaillierte Diskussion der NMR-Daten ist für einen späteren Zeitpunkt beabsichtigt und erscheint für diese Übersicht nicht geeignet. Auch die begrenzte Zahl der ^{13}C -NMR-Daten von Cyanometallaten^[75, 149] macht einen vollständigen Vergleich mit den entsprechenden isoelektronischen Metallcarbonyl-Kationen zur Zeit noch nicht möglich.

2.5.3. Zusammenfassung der Trends in den spektroskopischen Eigenschaften

Die festgestellten Trends in den spektroskopischen Eigenschaften der isosteren homoleptischen Carbonyl- und Cyanokomplexe lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1) Die Parameter, wie die Kraftkonstanten f_{CO} oder f_{CN} , ausgewählte CN- und CO-Schwingungswellenzahlen und ^{13}C -NMR-Verschiebungen, hängen von der Oxidationsstufe, der Kernladung und der Koordinationsgeometrie des Komplexes ab. 2) Sämtliche spektroskopischen Eigenschaften ändern sich gleichmäßig und schrittweise mit diesen Größen und sind aus Korrelationen wie der in Abbildung 7 extrapoliert. 3) Die nahezu konstanten Unterschiede in den C-O- und C-N-Bindungsstärken, die zwischen CO/CN⁻, HCO⁺/HCN und isoelektronischen Carbonyl-/Cyanokomplexen auftreten, sind durch die unterschiedlichen Bindungspolaritäten $\text{C}^{\delta+}\text{O}^{\delta-}$ gegenüber $\text{C}^{\delta-}\text{N}^{\delta+}$ bedingt, die die C-O-Bindung stärken und die C-N-Bindung schwächen.

2.5.4. Diskussion der M-CO-Bindungseigenschaften

Die Metall-CO-Bindung in sämtlichen Metallcarbonylkomplexen lässt sich durch ein modifiziertes, synergistisches Bindungsmodell beschreiben. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 8 schematische Darstellungen der Orbitalüberlappungen an einzelnen M-CO-Segmenten mit terminal gebundenem CO gewählt. Die σ -Donorbindung aus dem 5σ -Molekülorbital von CO ist als Pfeil in Richtung des Metallatoms dargestellt. Die Komponente der π -Rückbindung aus dem Metall-nd_{xz}- sowie -nd_{xy}-Orbital in die π^* -Molekülorbitale von CO ist durch zwei halbkreisförmige Pfeile in Richtung CO symbolisiert. Dünne Linien verdeutlichen eine schwache Bindung, während fette den dominierenden Bindungstyp anzeigen. Neben diesen kovalenten Bindungsanteilen beeinflussen besonders elektrostatische Effekte die Bindung von CO, wie jüngste theoretische Arbeiten ergaben.^[166, 181c] Diese elektrostatischen Effekte führen in den Fällen (a) und (c) am CO-Liganden zu den angegebenen Ladungen (Abb. 8a,c). Entsprechend sind die interionischen Wechselwirkungen bei den Carbonylmetallaten (a) zum O-Atom und bei den Carbonylkomplex-Kationen (c) zum C-Atom ausgerichtet. Außerdem sind die ungefähren Wellenzahlbereiche der CO-Schwingungen und die Oxidationsstufen des Metallatoms aufgeführt. Die Situationen (a) und (c) repräsentieren Grenzfälle: Bei (a) dominiert in den hochreduzierten Carbonylmetallaten die π -Rückbindung, während in den Metallcarbonyl-Kationen in (c) die σ -Bindung bestimmt ist. Abbildung 8b zeigt die synergistische Bindung in typischen Metallcarbonylen, die je nach Oxidationsstufe des Metalls mit den beiden Bindungstypen (a) und (c) überlappt. Iridium ist bisher das einzige Metall, das typische ($[\text{Ir}(\text{CO})_4]^-$),^[26, 27] hochreduzierte ($[\text{Ir}(\text{CO})_3]^{3-}$)^[7] und kationische ($[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$)^[14] homoleptische mononukleare Carbonylkomplexe bildet, wobei die Oxidationsstufen von -3 bis +3 reichen.

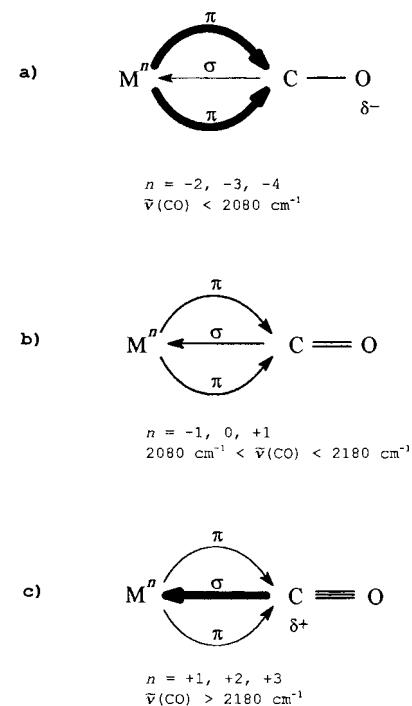


Abb. 8. Schematisches synergistisches Bindungsmodell für a) überwiegend π -gebundene hochreduzierte Carbonylmetallate, b) typische Metallcarbonyle, c) überwiegend σ -gebundene Metallcarbonyl-Kationen.

In dem modifizierten Bindungsmodell (Abb. 8), das auch elektrostatische Einflüsse einschließt, werden σ - und π -Bindung als komplementär angesehen, wobei es weder eine reine π - noch eine reine σ -Bindungssituation gibt. Obwohl alternative Bindungsbeschreibungen^[182] vorgeschlagen wurden, hat doch das einfache, synergistische Modell nach Dewar-Chatt-Duncanson^[183-185] aufgrund seiner weiten Anwendbarkeit auch auf eine Vielzahl von Komplexen mit anderen π -Acceptorliganden^[1, 26, 27] seinen Reiz nicht verloren. Viele theoretische Untersuchungen, von denen hier nur wenige zitiert werden,^[186-193] basieren auf dem Synergie-Konzept. Mit verschiedenen Kerpotentialen und Basissätzen konnten für die typischen Metallcarbonyle Strukturparameter ($d(\text{M-C})$ und $d(\text{C-O})$), spektroskopische Eigenschaften ($\tilde{\nu}(\text{CO})$, δ_c und Elektronenübergänge) sowie M-CO-Bindungs- und Gesamtenergien bestätigt oder auch vorausberechnet werden. Dazu gab es viele Versuche, die relativen σ - und π -Anteile an der Gesamtbindung zu berechnen und verschiedene π -Acceptorliganden zu vergleichen. Dies gilt nicht so ausgeprägt für die hochreduzierten Carbonylmetallate und Metallcarbonyl-Kationen. Die ionischen Metallcarbonylkomplexe mit Ladungen von 2 oder höher werden zum Teil durch die Gegenionen über Gitterenergien, interionische Wechselwirkungen oder durch Solvatation in Lösung stabilisiert. In jedem Fall werden theoretische Rechnungen, die sich generell auf gasförmige, freie Ionen beziehen, sehr komplex, wenn man sie auf den festen Zustand oder auf Lösungen ausdehnt.

Eine vergleichende Studie mit den homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen $[\text{M}(\text{CO})_n]^+$ ($n = 1, 2$) für alle 3d- und 4d-Metalle in der Gasphase^[194] zeigt keine Überlappung mit unseren Arbeiten. Relevanter ist eine theoretische Studie über die Carbonylkomplex-Kationen und die Cyanokomplex-Anionen vom

Typ $[M(CO)_n]^+$ bzw. $[M(CN)_n]^{(n-1)-}$ ($M = Cu, Ag, Au; n = 1, 2, 3$) unter Verwendung relativistischer Kernpotentiale^[160] und eine experimentelle Arbeit über die massenspektrometrische Bestimmung von Bindungsenergien der gasförmigen Ionen $[M(CO)_n]^+$ ($M = Cu, Ag; n = 1-4$).^[195] Diese Arbeiten liefern drei Ergebnisse, die mit unseren Beobachtungen und Schlüssefolgerungen übereinstimmen: 1) Die linearen Verbindungen vom Typ ML_2 ($M = Cu, Ag, Au; L = CO, CN^-$) weisen eine höhere Stabilität auf als die Verbindungen des Typs ML , ML_3 und ML_4 .^[160, 194] 2) Für ML_n -Komplexe ($n = 1, 2, 3$) nimmt die Stabilität in der Reihe $Au^+ > Cu^+ > Ag^+$ ab.^[160] 3) Die berechneten Partialladungen für $[Au(CO)_2]^+$ und $[Ag(CN)_2]^-$ weisen auf unterschiedliche Bindungspolaritäten der Liganden hin.

Basierend auf Fenske-Hall-MO-Berechnungen^[80] konnte für $d^0\text{-}Cp_2Zr(CO)$ ^[78, 79] und $d^{10}\text{-}Ag(CO)$ -Komplexe^[53-56] auf eine beachtliche π -Rückbindung geschlossen werden. Sehr vielversprechend ist auch die jüngste DFT-Studie über die oktaedrischen $[M(CO)_6]^n$ -Komplexe der Metalle der 3d- bis 5d-Reihe ($n = -2$ bis $+3$).^[181c] Neben den Wellenzahlen der CO-Schwingungen und den ^{13}C -NMR-Verschiebungen, die gut mit den experimentellen Daten in Tabelle 6 und 9 übereinstimmen, wurden auch $(CO)_5M$ -CO-Dissoziationsenergien berechnet. So wohl die Arbeit von Ehlers und Mitarbeitern^[181c] als auch die von Szilagyi und Frenking^[181d] ergaben für $W(CO)_6$ die niedrigste erste M-CO-Dissoziationsenergie von ca. 50 und für $[Ir(CO)_6]^{3+}$ die höchste von ca. 80 kcal mol⁻¹.

Es besteht die Hoffnung, daß weitere Rechnungen unter Verwendung modernerer theoretischer Methoden einen immer tiefen Einblick in die Bindungsverhältnisse sämtlicher Metallcarbonyle gestatten. Darüber hinaus sind auch die Elektronenspektren von einigen $[M(CO)_n]^m$ -Komplexen von Interesse, damit durch eine Ligandenfeldanalyse^[196, 197] CO und CN^- in ihrer Ligandenfeldstärke in isoelektronischen Carbonyl- und Cyanokomplexen gereiht werden können.

Mit dem vorgeschlagenen modifizierten synergistischen Bindungsmodell (Abb. 8) lassen sich einige einfache Aussagen machen:

- 1) CO ist ein bei weitem vielseitigerer Ligand als ursprünglich angenommen.^[1, 26, 27] Es bildet mit den meisten Metallen, mit Ausnahme von denen der Gruppe 3 (Sc, Y, La)^[40] und einigen Hauptgruppenmetallen, thermisch stabile Komplexe.
- 2) Die Oxidationsstufen der Metallzentren reichen von -4 bis $+3$. CO reagiert auf diesen weiten Bereich durch Variation sowohl der σ - und π -Bindungsanteile zur Gesamtbindung als auch der Bindungspolarisation. Diese Variation spiegelt sich in dem enormen Bereich für $\tilde{\nu}(CO)$ bei terminal gebundenem CO wider, der von 1400 bis 2300 cm^{-1} reicht und damit etwa das Dreifache des bisher angenommenen Bereichs ($1850-2125\text{ cm}^{-1}$)^[11] beträgt.
- 3) Abbildung 8 erläutert qualitativ die synergistische M-CO-Bindung sowohl in metallorganischen als auch in Koordinationsverbindungen mit klassischen linearen und quadratisch-planaren Geometrien.
- 4) Obwohl ein Bindungstyp, (a) oder (c), dominieren kann, so bleibt doch die M-CO-Bindung synergistisch. Eine starke σ -Donorbindung verursacht π -Rückbindung und umgekehrt. Ansichten wie die einer ausschließlichen σ -Bindung in kationischen Metallcarbonylen^[39, 56] sind mit dem Modell nicht konsistent und nicht haltbar, wie die vorausgegangene Diskussion

der CO-Kraftkonstanten ergeben hat. Die Betrachtungsweise von Pearson,^[198a] CO als Lewis-Säure und M als Lewis-Base zu klassifizieren, ist auf die typischen ungeladenen Metallcarbonyle begrenzt. Eine Ausdehnung seiner auf absoluten Elektonegativitäten^[198b] beruhenden Betrachtungsweise auf alle drei Gruppen von Carbonylderivaten steht noch aus. Mit dem Bekanntwerden der hochreduzierten Carbonylmetallate^[7] und homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen hat sich die Dimension der Metallcarbonylchemie beträchtlich erweitert. Demzufolge muß die Beschreibung der M-CO-Bindung in einer erweiterten Perspektive gesehen werden.

Für die Silber(I)-CO-Addukte haben Strauss und Mitarbeiter^[56] die vage, vereinfachende Bezeichnung „nichtklassische“ Metallcarbonyle vorgeschlagen, und auch wir haben bedauerlicherweise diese Bezeichnung für das $[Hg(CO)_2]^{2+}$ -Ion^[11b] verwendet. Im Hinblick auf die Ergebnisse, die hier vorgestellt und diskutiert werden, sind wir der Meinung, daß eine Unterscheidung in „klassische“ und „nichtklassische“ Carbonylverbindungen nebulös, irreführend und unnötig ist. Vielmehr haben wir uns der ursprünglich von Hieber^[24] vorgeschlagenen Bezeichnung „Metallcarbonyl-Kationen“ mit dem Adjektiv „homoleptisch“ angeschlossen. Die Bezeichnungen „klassisch“ und „nichtklassisch“ sind auch noch aus einem weiteren Grund unglücklich gewählt: In dem verwandten Gebiet der Carbokationen-Chemie^[9a, 99] wird diese Terminologie von der IUPAC nicht mehr akzeptiert.^[199] Ein Zitat aus Olahs Nobel-Vortrag^[200] bringt diese Diskussion auf den Punkt: „The terms classical and non-classical are expected, however, to fade away gradually as the general nature of bonding becomes recognized.“

3. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Supersäuren,^[9] die früher zur Synthese und Untersuchung sehr reaktiver Kationen, besonders von Carbokationen^[9, 99, 200] und hetero- und homonuclearen Polykationen der Hauptgruppenelemente^[9b, 87c, 201, 202] verwendet wurden, haben sich als brauchbare Reaktionsmedien zur Bildung von homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen erwiesen. Die hier beschriebenen Arbeiten zeigen, daß die Lewis-Supersäure SbF_5 ^[98] ein ideales Reaktionsmedium ist. In flüssigem SbF_5 ^[20] können hochreaktive „nackte“ Metallkationen hergestellt werden, die unter sehr milden Bedingungen carbonyliert werden und sich so als thermisch stabile Salze von Metallcarbonyl-Kationen mit $[Sb_2F_{11}]^-$ als Gegenion isolieren lassen. Die Fähigkeit von $[Sb_2F_{11}]^-$, elektrophile Kationen zu stabilisieren, ist gut dokumentiert^[107-115] und wird auch durch die Aufklärung der drei Strukturen von $[H_3O][Sb_2F_{11}]$,^[106] $[Hg(CO)_2][Sb_2F_{11}]_2$,^[11b] und $[Ir(CO)_5Cl][Sb_2F_{11}]_2$ ^[14] deutlich. Signifikante sekundäre interionische und intermolekulare Wechselwirkungen existieren in *cis*-Pd(CO)₂(SO₃F)₂,^[18b] und *mer*-Ir(CO)₃(SO₃F)₃,^[19] zwischen dem C-Atom der CO-Gruppe und dem F-^[11b, 14] oder O-Atom^[18b, 19] von $[Sb_2F_{11}]^-$ oder der SO₃F-Gruppe. Diese Wechselwirkungen erhöhen in den Salzen mit Metallcarbonyl-Kationen^[11-16] die Gitterenergien und überführen die molekularen Strukturen in dreidimensionale Netze.^[17-19]

Die Komplexe mit linearer^[11, 16] und quadratisch-planarer^[15, 18] Koordinationsgeometrie verletzen die 18-Elektronen-Regel und sind ohne Beispiel in der Metallcarbonylche-

mie.^[1, 26, 17] Ebenfalls ohne Beispiel sind die spektroskopischen Eigenschaften ($\tilde{\nu}(\text{CO})$, f_{CO} , δ_c und $^1J_{\text{MC}}$) mit $\tilde{\nu}(\text{CO})$ bis 2300 cm^{-1} , einem Wert, der weit über dem von 2143 cm^{-1} für freies CO liegt.^[84] Diese Befunde sowie die eng verwandten strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der isoelektronischen Cyanometallate^[72–75] weisen auf eine dominierende $\text{OC} \rightarrow \text{M}-\sigma$ -Bindung in den homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen hin. Je mehr die Oxidationsstufe des Metallzentrums abnimmt, desto mehr nimmt die π -Rückbindung bei den typischen Metallcarbonylen zu. Die π -Rückbindung ist schließlich bei den Carbonylmetallaten die dominierende Bindungskomponente. Die stufenweise ladungsabhängige Änderung der σ/π -Bindungsanteile und der CO-Bindungspolarisation spiegelt sich in den stuifenweisen Trends der spektroskopischen Eigenschaften wider.

Mit den nun bekannten, zum Teil begrenzt thermisch stabilen Carbynylderivaten der Übergangsmetalle aus den Gruppen 4 bis 11, von Quecksilber und einigen Hauptgruppenmetallen,^[40, 81–85] wird deutlich, daß der seit 130 Jahren bekannte CO-Ligand immer noch für Überraschungen gut ist.

Die in dieser Übersicht aufgezeigten Entwicklungen und Ergebnisse waren schnell, überraschend und unerwartet – so unerwartet, daß die homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen in den Zukunftsperspektiven der Metallcarbonylchemie bis ins nächste Jahrhundert,^[23] die 1990 anlässlich des 100. Gedenkjahres der Entdeckung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ^[5] publiziert wurden, keine Erwähnung finden. Es mag daher etwas vermesssen sein, unseiters Zukunftsprognosen zu stellen, obwohl sich diese nur auf die homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen beschränken. Für die nächsten Jahre ist folgendes zu erwarten:

- 1) Die vollständige Charakterisierung von homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen mit paramagnetischen Grundzuständen – bisher eine Seltenheit in der Metallcarbonylchemie.^[1, 7, 26, 27] Die aussichtsreichsten Beispiele sind die oktaedrischen Kationen des Typs $[\text{M}(\text{CO})_6]^{3+}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$). Weniger aussichtsreich erscheint, wie bereits angedeutet, die Bildung hochgeladener Kationen wie $[\text{Pt}(\text{CO})_6]^{4+}$ und $[\text{Au}(\text{CO})_6]^{5+}$ in thermisch stabilen Salzen.
- 2) In der 4d-Serie gibt es bei Rh eine Existenzlücke, obwohl z. B. $[\text{Ru}(\text{CO})_6]^{2+}$ ^[12] $[\text{Pd}(\text{CO})_4]^{2+}$ ^[15] und $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ ^[14] bekannt sind. Wir hoffen, diese Lücke mit dem quadratisch-planaren $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$, für dessen Existenz erste Anzeichen vorliegen (Synthese, IR-, Raman-, ^{13}C -NMR-Spektren), schließen zu können.^[20] Mit den möglichen analogen Kationen $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^+$ und $[\text{Au}(\text{CO})_4]^{3+}$ sowie den bekannten Kationen $[\text{M}(\text{CO})_4]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$)^[15] ergeben sich Möglichkeiten für systematische vergleichende Untersuchungen.
- 3) Die chemischen Eigenschaften der $[\text{M}(\text{CO})_n]^{m+}$ -Spezies wurden bisher noch nicht systematisch studiert. Die Substitution von CO durch andere kleine molekulare Lewis-Basen wie NO, N₂ oder PF₃ scheint eine lohnenswerte Aufgabe. Mit $[\text{Au}(\text{PF}_3)_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^{[143]}$ ist bereits ein Anfang gemacht.
- 4) Die Lehrmeinung in der anorganischen Fachliteratur und die Denkweise der Lehrenden und Lernenden wird sich ändern. Die übermäßige Bedeutung, die man der π -Rückbindung und der 18-Elektronen-Regel bisher in der Metallcarbonylchemie zugemessen hat, wurde in Frage gestellt. Die hier beschriebenen homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen machen deutlich, daß es neben der zweifellos wichtigen metallorganischen Chemie auch eine (viel ältere) Koordinationschemie des Kohlen-

monoxids gibt. Es wird in der Zukunft schwerer sein, Schützenbergers^[28, 29] Pionierleistung als Laborkuriositäten abzutun. Unser Gesichtsfeld hat sich erweitert.

Unseren Diplomanden und Doktoranden danken wir vielmals für ihre engagierte Mitarbeit über viele Jahre hinweg, die die Basis der hier beschriebenen Entwicklungen bildete. Ebenso wichtig waren die Zusammenarbeit mit den Kristallographen der Simon Fraser University und der University of British Columbia wie auch die Diskussionen mit vielen Kollegen. Alle an den Arbeiten beteiligten Personen sind in der zitierten Literatur namentlich erwähnt. Finanzielle Unterstützung erhielten wir von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie (H. W.), vom Natural Science and Engineering Research Council of Canada (F. A.) und von der North Atlantic Treaty Organization als gemeinsames Forschungsstipendium (H. W. und F. A.). F. A. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für den Forschungspreis 1995/1996 und H. W. der Degussa AG für Spenden in Form von Edelmetallpulver.

Eingegangen am 22. Januar 1997 [A 202]

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, 1988, S. 58, 1021.
- [2] a) R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, van Nostrand, London, 1972; b) R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston, 1991; c) R. J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 22, 59–69; d) R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 539–560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 495–514.
- [3] E. W. Abel, S. P. Tyfield, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, 8, 117–165.
- [4] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405–1421.
- [5] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* **1890**, 749–753.
- [6] M. Moskovits, G. A. Ozin, *Cryochemistry*, Wiley, New York, 1976, S. 261.
- [7] J. E. Ellis, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 31, 1–51.
- [8] L. Weber, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1131–1132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1077–1078.
- [9] a) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, 1985; b) T. A. O'Donnell, *Superacids and Acidic Melts as Inorganic Chemical Reaction Media*, VCH, Weinheim, 1993.
- [10] a) F. Aubke, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 72, 195–201; b) F. Aubke, C. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 483–524.
- [11] a) H. Willner, M. Bodenbinder, C. Wang, F. Aubke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1189–1190; b) M. Bodenbinder, G. Balzer-Jöllenbeck, H. Willner, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, C. Wang, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 82–92.
- [12] C. Wang, B. Bley, G. Balzer-Jöllenbeck, A. R. Lewis, S. C. Siu, H. Willner, F. Aubke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2071–2072.
- [13] B. Bley, H. Willner, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 158–160.
- [14] C. Bach, H. Willner, C. Wang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2104–2106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1974–1976.
- [15] G. Hwang, C. Wang, F. Aubke, H. Willner, M. Bodenbinder, *Can. J. Chem.* **1993**, 71, 1532–1536.
- [16] a) H. Willner, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2195–2200; b) H. Willner, J. Schaebs, G. Hwang, F. Mistry, R. Jones, J. Trotter, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8972–8980.
- [17] C. Wang, M. Bodenbinder, H. Willner, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 779–786.
- [18] a) G. Hwang, C. Wang, M. Bodenbinder, H. Willner, F. Aubke, *J. Fluorine Chem.* **1994**, 66, 159–166; b) C. Wang, H. Willner, M. Bodenbinder, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3521–3525.
- [19] C. Wang, A. R. Lewis, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, H. Willner, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1279–1285.
- [20] C. Wang, G. Hwang, S. C. Siu, B. Bley, M. Bodenbinder, C. Bach, H. Willner, F. Aubke, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 917–930.
- [21] C. Wang, S. C. Siu, G. Hwang, C. Bach, B. Bley, M. Bodenbinder, H. Willner, F. Aubke, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 1952–1958.
- [22] a) S. A. Brewer, J. H. Holloway, E. G. Hope, P. G. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1577–1578; b) S. A. Brewer, A. K. Brisdon, J. H. Holloway, E. G. Hope, L. A. Peck, P. G. Watson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2945–2948.
- [23] a) H. Werner, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1109–1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1077–1089; b) W. A. Herrmann, *Chemie Unserer Zeit* **1988**, 22, 113–122.
- [24] W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, 8, 1–28.
- [25] W. Hieber, W. Beck, G. Braun, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 795–801.

- [26] F. P. Pruchnick, *Organometallic Chemistry of Transition Elements*, Plenum, New York, 1990.
- [27] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of The Transition Metals*, 2. Aufl., Wiley, New York, 1994.
- [28] P. Schützenberger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1868**, *10*, 188–192.
- [29] P. Schützenberger, *C. R. Hebd. Sceances Acad. Sci.* **1870**, *70*, 1134–1136.
- [30] J. Browning, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. G. Norton, A. J. M. Rattray, B. F. Taylor, J. Mink, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2061–2067.
- [31] a) W. Manchot, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 2518–2521; b) W. Manchot, J. König, *Chem. Ber.* **1926**, *59*, 883–886.
- [32] W. Manchot, H. Gall, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 2175–2178.
- [33] P. G. Jones, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 823–824.
- [34] W. Manchot, J. König, *Chem. Ber.* **1927**, *60*, 2183–2184.
- [35] M. I. Bruce, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, 209–226.
- [36] a) S. C. Thripathy, S. C. Srivastava, R. P. Mani, A. K. Shrimai, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *17*, 257–290; b) M. N. Vargaftik, T. A. Stromnova, I. I. Moiseev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1980**, *25*, 127–132.
- [37] F. Calderazzo, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 49–53.
- [38] F. Calderazzo, D. Belli Dell'Amico, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 561–566.
- [39] F. Calderazzo, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 303–320.
- [40] J. E. Ellis, W. Beck, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2695–2697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2489–2491.
- [41] a) E. O. Fischer, K. Fichtel, K. Ösele, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1200–1204; b) *ibid.* **1962**, *95*, 249–252.
- [42] W. Hieber, F. Lux, C. Herget, *Z. Naturforsch. B* **1965**, *20*, 1159–1165.
- [43] a) W. Hieber, T. Kruck, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 580; b) *Z. Naturforsch. B* **1961**, *16*, 709–713.
- [44] a) E. W. Abel, R. A. N. McLean, S. P. Tyfield, P. S. Braterman, A. P. Walker, P. J. Hendra, *J. Mol. Spectrosc.* **1969**, *30*, 29–50; b) R. A. N. McLean, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 213–215.
- [45] D. M. Bruce, J. E. Holloway, D. R. Russel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1627–1631.
- [46] a) W. Hieber, G. Bader, *Chem. Ber.* **1928**, *61*, 1717–1722; b) W. Hieber, G. Bader, K. Ries, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, *190*, 193–214; c) W. Hieber, G. Bader, K. Ries, *ibid.* **1931**, *201*, 329–336; d) W. Hieber, A. Wirsching, *ibid.* **1940**, *245*, 35–58.
- [47] W. Hieber, H. Stallmann, *Chem. Ber.* **1942**, *75*, 1472–1480.
- [48] H. W. Sternberg, A. R. Friedel, S. L. Shufler, I. J. Wender, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2675–2677.
- [49] W. Hieber, V. Frey, P. John, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1961–1974.
- [50] a) D. Buhl, L. E. Snyder, *Nature* **1970**, *228*, 267–269; b) W. Klemperer, *ibid.* **1970**, *227*, 1230; c) E. Hirota, Y. Endo, *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, *127*, 527–534.
- [51] a) R. C. Woods, T. A. Dixon, R. J. Saykally, P. G. Szanto, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *35*, 1269–1272; b) R. C. Woods, R. J. Saykally, T. G. Anderson, T. A. Dixon, P. G. Szanto, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 4256–4260; c) R. C. Woods, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1988**, *324*, 141–146.
- [52] a) K. C. Lee, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 389–393; b) *ibid.* **1980**, *19*, 119–122.
- [53] P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6277–6278.
- [54] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, S. F. Dec, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 373–374.
- [55] J. J. Rack, B. Moasser, J. D. Gargulak, W. L. Gladfelter, H. D. Hochheimer, S. H. Strauss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 685–686.
- [56] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, J. S. Luck, S. F. Dec, J. D. Webb, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10003–10014.
- [57] Y. Souma, J. Iyoda, H. Sano, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 968–970.
- [58] C. D. Desjardins, D. B. Edwards, J. Passmore, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2714–2715.
- [59] J. J. Rack, J. D. Webb, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 277–278.
- [60] M. Häkansson, S. Jagner, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5241–5243.
- [61] H. V. R. Dias, H.-L. Lu, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5380–5382.
- [62] H. V. R. Dias, W. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11381–11382.
- [63] H. V. R. Dias, W. Jin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3694–3698.
- [64] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, *S*, 1–83.
- [65] a) I. D. Brown, *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. 2 (Hrsg.: M. O'Keeffe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, 1981; b) I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244–247.
- [66] M. O'Keeffe, N. E. Bres, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3226–3229.
- [67] N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, *15*, 1–58.
- [68] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [69] R. Ercoli, F. Calderazzo, A. Alberola, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2966–2967.
- [70] a) R. P. M. Werner, H. E. Podall, *Chem. Ind. (London)* **1961**, 144–145; b) R. P. M. Werner, A. H. Filbey, S. A. Manastyrsky, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 298–300; c) F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampani, G. Pellizzetti, R. Zamponi, *ibid.* **1983**, *22*, 1865–1867.
- [71] a) K. M. Chi, S. R. Frerichs, S. B. Philson, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 303–304; b) J. E. Ellis, K. M. Chi, *ibid.* **1990**, *112*, 6022–6025.
- [72] B. M. Chadwick, A. G. Sharpe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1966**, *8*, 83–176.
- [73] A. G. Sharpe, *The Chemistry of the Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, London, 1976, zit. Lit.
- [74] a) J. Hvoslef, *Acta Chem. Scand.* **1958**, *12*, 1568–1574; b) R. C. Secombe, C. H. L. Kennard, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *18*, 243–247.
- [75] L. H. Jones, *Inorganic Vibrational Spectroscopy*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1971.
- [76] P. J. Macquer, *Mem. Math. Phys.* **1752**, *2*, 87.
- [77] a) A. B. Burg, H. J. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 780–787; b) S. H. Bauer, *ibid.* **1937**, *59*, 1804–1812.
- [78] a) L. H. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, London, 1966, S. 67; b) N. Sheppard in *Vibrational Spectra of Adsorbates* (Hrsg.: R. F. Willis), Springer, 1979, S. 169.
- [79] a) D. M. Antonelli, B. B. Tjaden, J. M. Stryker, *Organometallics* **1994**, *13*, 763–765; b) Z. Guo, D. C. Swenson, A. S. Guram, R. F. Jordan, *ibid.* **1994**, *13*, 766–773; c) W. A. Howard, T. M. Trnka, G. Parkin, *ibid.* **1995**, *14*, 4037–4039, zit. Lit.
- [80] M. A. Lynn, B. E. Bursten, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 437–443.
- [81] M. Tacke, Ch. Klein, D. J. Stukens, A. Oskam, P. Jutzi, E. A. Bunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 865–868.
- [82] P. Selig, H. H. Brintzinger, R. A. Anderson, I. T. Horvath, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 877–879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 791–793.
- [83] J. Parry, E. Carmona, S. Coles, M. Hursthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2649–2650.
- [84] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 287–297.
- [85] J. E. Bercaw, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2045–2046.
- [86] a) J. Knight, M. J. Mays, *J. Chem. Soc. A* **1970**, *711*–*714*; b) A. J. Deeming, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *ibid.* **1970**, 2967–2971; c) A. A. Koridze, O. A. Kizas, N. M. Astakhova, P. V. Petrovskii, Y. K. Grishin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 853–855; d) P. Yarrow, P. C. Ford, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, 115–118; e) S. A. Brewer, J. H. Holloway, E. G. Hope, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *70*, 167–169.
- [87] a) R. C. Thompson in *Inorganic Sulphur Chemistry* (Hrsg.: G. Nickless), Elsevier, Amsterdam, 1978, S. 587–606; b) A. W. Jache, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1974**, *16*, 177–200; c) R. C. Gillespie, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 202–209; d) J. Barr, R. J. Gillespie, R. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1149–1156.
- [88] F. B. Dudley, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 513–515.
- [89] D. Zhang, C. Wang, F. Mistry, B. Powell, F. Aubke, *J. Fluorine Chem.* **1996**, *76*, 83–89.
- [90] W. V. Cicha, F. G. Herring, F. Aubke, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 102–108.
- [91] F. Aubke, M. S. R. Cader, F. Mistry in *Synthetic Fluorine Chemistry* (Hrsg.: G. A. Olah, R. D. Chamber, G. K. S. Prakash), Wiley, 1992, S. 43–86.
- [92] D. Zhang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3153–3164.
- [93] M. Lustig, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1828–1830.
- [94] a) M. Adelhelm, W. Bacher, E. G. Höhn, E. Jacob, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1559–1561; b) G. Schatte, H. Willner, D. Hoge, E. Knözinger, O. Schrems, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6025–6028; c) W. Thiel, persönliche Mitteilung; d) A. Lupinetti, S. Fau, G. Frenking, S. H. Strauss, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [95] R. D. Kemmitt, D. W. A. Sharp, in *Advances in Fluorine Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: M. Stacey, J. C. Tatlow, A. G. Sharpe), Butterworths, London, **1965**, S. 210–211.
- [96] a) C. J. Hoffman, W. L. Jolly, *J. Phys. Chem.* **1951**, *61*, 1574–1575; b) A. A. Woolf, N. N. Greenwood, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2200–2204.
- [97] a) H. H. Hyman, L. Quarterman, M. Kilpatrick, J. J. Katz, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 123–127; b) R. J. Gillespie, K. C. Moss, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1170–1175.
- [98] P. L. Fabré, J. Devynck, B. Tremillon, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 591–614.
- [99] *Carbonium Ions*, Vol. I–V (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley-Interscience, New York, **1968**, **1970**, **1972**, **1973** bzw. **1976**.
- [100] R. Jost, J. Sommer, *Rev. Chem. Intermed.* **1988**, *9*, 171–199.
- [101] R. C. Thompson, J. Barr, R. J. Gillespie, J. B. Milne, R. A. Rothenbury, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1641–1649.
- [102] P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2362–2364.
- [103] G. A. Olah, A. Commeiras, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2929–2942.
- [104] D. Brunel, A. Germain, A. Commeiras, *Nouv. J. Chim.* **1978**, *2*, 275–283.
- [105] D. Zhang, M. Heubes, G. Hägele, F. Aubke, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [106] D. Zhang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6113–6130.
- [107] C. G. Davies, R. J. Gillespie, P. R. Ireland, J. M. Sowa, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 2048–2052.
- [108] A. J. Edwards, P. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2150–2153.
- [109] A. J. Edwards, P. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2174–2177.
- [110] D. E. McKee, C. J. Adams, A. Zalkin, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 26–28.
- [111] V. M. McRae, R. D. Peacock, D. R. Russel, *Chem. Commun.* **1969**, 62–63.
- [112] H. B. Miller, H. W. Baird, C. L. Bramlett, W. K. Templeton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 262–264.
- [113] W. A. S. Nandana, J. Passmore, P. S. White, C.-M. Wong, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3529–3538.
- [114] D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 424–425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 391–392.

- [115] a) A. J. Edwards, G. R. Jones, R. J. C. Sills, *Chem. Commun.* **1968**, 1527–1528; b) A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2318–2320.
- [116] K. C. Lee, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2124–2130.
- [117] G. Hwang, M. Bodenbinder, H. Willner, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4667–4669.
- [118] S. P. Mallela, S. Yap, J. R. Sams, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4327–4328.
- [119] D. Zhang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2269–2270.
- [120] W. W. Wilson, F. Aubke, *J. Fluorine Chem.* **1979**, 13, 431–445.
- [121] O. Ruff, J. Zedner, H. Knoch, H. Graf, *Chem. Ber.* **1909**, 42, 4021–4044.
- [122] L. Kolditz in *Halogen Chemistry* (Hrsg.: V. Gutman), Academic Press, **1967**, S. 665.
- [123] H. J. Emeléus, J. F. Wood, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2183–2188.
- [124] T. Birchall, P. A. W. Dean, B. D. Valle, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 667–673.
- [125] a) D. Gantar, I. Leban, B. Frlec, J. H. Holloway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2379–2383; b) M. S. R. Cader, F. Aubke, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1700–1707.
- [126] P. C. Leung, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1765–1772.
- [127] M. F. A. Dove, A. F. Clifford in *Chemistry in Non-Aqueous Ionizing Solvents*, Vol. 1, 2 (Hrsg.: J. Jander, H. Spandau, C. C. Addison), Vieweg, Wiesbaden, **1971**.
- [128] N. M. Doherty, N. W. Hoffman, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 553–573.
- [129] K. C. Lee, F. Aubke, *J. Fluorine Chem.* **1982**, 19, 501–516.
- [130] a) D. M. Bruce, J. H. Holloway, D. R. Russel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 321; b) D. M. Bruce, J. H. Holloway, D. R. Russel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1627–1631.
- [131] D. M. Bruce, J. H. Holloway, D. R. Russel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 64–68.
- [132] J. H. Holloway, J. B. Senior, A. C. Szary, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 741–745.
- [133] A. J. Hewitt, J. H. Holloway, R. D. Peacock, J. B. Raynor, I. L. Wilson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 579–583.
- [134] S. P. Mallela, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2969–2975.
- [135] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927–942.
- [136] C. D. Desjardins, J. Passmore, *J. Fluorine Chem.* **1975**, 6, 379–388.
- [137] M. R. Rosenthal, *J. Chem. Educ.* **1973**, 50, 331–335.
- [138] D. A. Van Leirsburg, C. W. De Kock, *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 134–142.
- [139] P. L. Timms, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 14, 121–171.
- [140] G. A. Ozin, A. Van der Voet, *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 313–318.
- [141] a) R. J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam, **1980**; b) R. J. Puddephatt in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 861.
- [142] a) P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563–594, zit. Lit.; b) P. Pykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 276–281; c) K. S. Pitzer, *ibid.* **1979**, 12, 271–276; d) P. Schwerdtfeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7261–7262.
- [143] B. Bley, M. Bodenbinder, G. Balzer, H. Willner, G. Hägele, F. Mistry, F. Aubke, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 2392–2394.
- [144] J. F. Nixon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1985**, 29, 41–141.
- [145] M. Bodenbinder, B. Bley, G. Balzer, F. Mistry, G. Hägele, H. Willner, F. Aubke, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [146] P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, New York, **1975**.
- [147] a) S. F. A. Kettle, *Top. Curr. Chem.* **1977**, 71, 111–148; b) L. M. Haines, M. H. B. Stiddard, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1969**, 12, 83–133; c) C. De La Cruse, N. Sheppard, *J. Mol. Struct.* **1990**, 224, 141–161.
- [148] D. M. Adams in *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Arnold, London, **1967**, S. 84–181.
- [149] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1986**, S. 291–308.
- [150] S. P. Arnesen, H. M. Seip, *Acta Chem. Scand.* **1966**, 20, 2711–2727.
- [151] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. Constants of Diatomic Molecules*, van Nostrand, New York, **1979**.
- [152] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 2. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, **1948**, S. 410.
- [153] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 925–946.
- [154] R. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [155] J. Perron, A. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2853–2859.
- [156] R. J. Lancashire, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 775–851.
- [157] R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1991**, Kapitel 4, zit. Lit.
- [158] D. M. Van Seggen, P. K. Hurlburt, M. D. Noirot, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1993**, 31, 1423–1430.
- [159] G. A. Lawrence, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 17–33.
- [160] A. Veldkamp, G. Frenking, *Organometallics* **1993**, 12, 4613–4622.
- [161] R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, I. D. Gay, J.-H. Gu, M. B. Pinto, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 147–157.
- [162] V. Subramanian, K. Seff, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 2132–2135.
- [163] S. H. Strauss, persönliche Mitteilung.
- [164] a) K. O. Christe, P. Charpin, E. Soulie, R. Bougon, J. Fawcett, D. R. Russel, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3756–3766; b) E. M. Larson, K. D. Abney, A. C. Larson, G. P. Eller, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47, 206–209.
- [165] D. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1968**, S. 17–36.
- [166] A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12159–12166.
- [167] M. Y. Darrenbourg, *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, 33, 221–274.
- [168] a) H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR Spectroscopy, Wiley-Interscience, New York, **1988**; b) B. E. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1973–2012; c) B. E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, 12, 135–213.
- [169] a) F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4432–4438; b) C. S. Kraihanzel, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 533–540.
- [170] G. Winnewisser, A. G. Maki, D. R. Johnson, *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, 39, 149–158.
- [171] E. F. Pearson, R. A. Creswell, M. Winnewisser, G. Winnewisser, *Z. Naturforsch.* **A 1976**, 31, 1394–1397.
- [172] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, 2. Aufl., van Nostrand, New York, **1950**.
- [173] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, London, **1962**, S. 733.
- [174] G. R. Field, W. F. Sherman, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 2378–2389.
- [175] K. F. Purcell, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 247–250.
- [176] a) H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, **1966**; b) Landolt-Börnstein, *Structure Data of Free Polyatomic Molecules*, Vol. 7, Springer, Berlin, **1976**; c) Landolt-Börnstein, *Structure Data of Free Polyatomic Molecules*, Vol. 15, Springer, Berlin, **1987**.
- [177] a) P. D. Mallison, D. C. McKean, J. H. Holloway, I. A. Oxton, *Spectrochim. Acta Part A* **1975**, 31, 143–159; b) H. G. Schnöckel, *J. Mol. Struct.* **1975**, 29, 123–131; c) J. S. Kwiatkowski, J. Leszczynski, *J. Mol. Spectrosc.* **1993**, 157, 540–543.
- [178] W. P. Griffith, G. T. Turner, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 858–862.
- [179] J. P. Mathieu, H. Poulet, *Spectrochim. Acta* **1963**, 19, 1966.
- [180] R. J. Gillespie, R. Hulme, D. A. Humphreys, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3574–3578.
- [181] a) B. Bley, W. Thiel, K. Wieghardt, H. Willner, F. Aubke, noch unveröffentlichte Ergebnisse; b) V. Jonas, W. Thiel, noch unveröffentlichte Ergebnisse; c) A. W. Ehlers, Y. Ruiz-Motaless, E. J. Baerends, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht; d) R. K. Szilagyi, G. Frenking, *Organometallics*, im Druck.
- [182] E. R. Davidson, K. L. Kunze, F. B. C. Machado, S. J. Chakravorty, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 628–635, zit. Lit.
- [183] J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, C71–79.
- [184] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [185] J. Chatt, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2622–2626.
- [186] S. Yamamoto, H. Kashiwagi, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 205, 306–312.
- [187] M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, T. J. Lee, A. P. Rendell, J. E. Rice, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5898–5905.
- [188] S. Smith, I. H. Hillier, W. von Niessen, M. F. Guest, *Chem. Phys.* **1989**, 135, 357–361.
- [189] T. Ziegler, V. Tschinke, C. Ursenbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4825–4837.
- [190] R. L. Williamson, M. B. Hall, *Int. J. Quantum Chem.* **1987**, 21, 503–512.
- [191] M. B. Hall, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1619–1624.
- [192] N. A. Beach, M. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5713–5721.
- [193] K. Pierlot, J. Verhulst, P. Verbeke, L. G. Vanquickenborn, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3059–3063.
- [194] L. A. Barnes, M. Rosi, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 609–624.
- [195] F. Meyer, Y.-M. Chen, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4071–4081.
- [196] C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, **1962**.
- [197] B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Wiley, New York, **1966**.
- [198] a) R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4675–4679; b) R. G. Parr, R. A. Donelly, M. Levy, W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 3801–3807.
- [199] *Compendium of Chemical Terminology, IUPAC Recommendations*, Blackwell, Oxford, **1987**.
- [200] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1519–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1393–1405.
- [201] T. A. O'Donnell, *Chem. Soc. Rev.* **1987**, 16, 1–43.
- [202] a) R. J. Gillespie, J. Passmore, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1975**, 17, 49–87; b) R. J. Gillespie, J. Passmore, *Int. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. Two* **1975**, 121–136.
- [203] C. Bach, C. Wang, H. Willner, F. Aubke, noch unveröffentlichte Ergebnisse.