

- [21] A. de Meijere, S. Kozhushkov, C. Puls, T. Haumann, R. Boese, M. J. Cooney, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 869.
- [22] Eine Übersicht zur Synthese von Radialenen: H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931.
- [23] R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687.
- [24] A. H. Alberts, H. Wynberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 748.
- [25] K. S. Feldman, C. M. Kraebel, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3846.
- [26] U. Bunz, K. P. C. Vollhardt, J. S. Ho, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1649.
- [27] A. H. Alberts, persönliche Mitteilung.
- [28] J.-D. van Loon, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1187.
- [29] M. Iyoda, S. Tanaka, H. Otani, M. Nose, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8494.
- [30] S. I. Kozhushov, T. Haumann, R. Boese, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 401.
- [31] Beispielsweise R. Nesper, K. Vogel, P. E. Blöchl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 701.

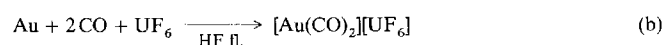
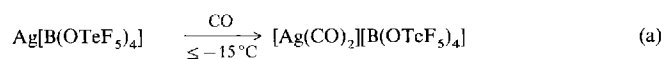
Homoleptische Carbonyledelmetall-Kationen

Lothar Weber *

Homoleptische neutrale Carbonylkomplexe der Edelmetalle Silber, Gold, Palladium und Platin wurden bisher nur in Edeltgas- und -CO-Matrices bei $T \leq 15$ K nachgewiesen, und sie zersetzen sich weit unterhalb der Temperatur von flüssigem Stickstoff^[1–3]. So überrascht es, daß nach mehr als einem Jahrhundert Carbonylmetall-Chemie thermisch stabile Salze mit $[\text{M}(\text{CO})_2]^+$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) und $[\text{M}(\text{CO})_4]^{2+}$ -Ionen ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) isoliert wurden. Dies ist um so bemerkenswerter, als homoleptische und wohldefinierte stabile Carbonylmetall-Kationen in Anbetracht einer Fülle von sowohl neutralen als auch anionischen Metallcarbonylen Raritäten sind und sich bisher auf die oktaedrischen Kationen $[\text{M}(\text{CO})_6]^+$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Te}, \text{Re}$) beschränken^[4–6].

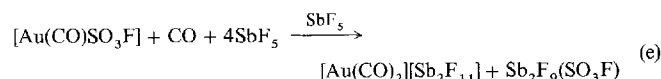
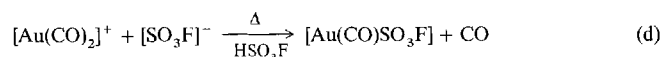
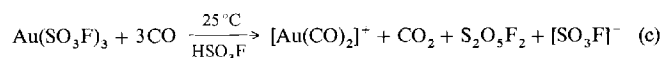
Herstellung

Verglichen mit klassischen Verfahren sind auch die Synthesen der Carbonyledelmetall-Kationen ungewöhnlich. Während $[\text{Ag}(\text{CO})_2][\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ aus Lösungen von $\text{Ag}[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ in 1,1,2-Trichlortrifluorethan unter ca. 0.5 bar CO bei $T \leq -15^\circ\text{C}$ kristallisiert^[7] [Gl. (a)], bilden sich die wesentlich stabileren $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ -Salze in stark ionisierenden Protonensäuren oder werden in Lewis-Säuren wie SbF_5 erzeugt. Metallisches Gold wird von UF_6 in flüssigem Fluorwasserstoff in Gegenwart von CO zu $[\text{Au}(\text{CO})_2][\text{UF}_6]$ oxidiert^[8] [Gl. (b)].

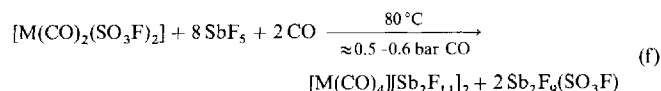


Bei der reduktiven Carbonylierung von $\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_3$ in Fluorsulfonsäure wird über $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ (solv.) festes $[\text{Au}(\text{CO})\text{SO}_3\text{F}]$ erhalten, das in reinem SbF_5 unter Solvolyse zu farblosem, kri-

stallinem $[\text{Au}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ mit einem Schmelzpunkt von 156°C (Zers.) carbonyliert wird^[9] [Gl. (c)–(e)].

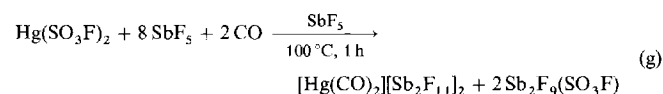


Die gleiche Strategie hat sich für die Herstellung von $[\text{Pd}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ (Schmp. 155°C , Zers.) und $[\text{Pt}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ (Schmp. 200°C , Zers.) bewährt^[10] [Gl. (f)]. Die hier-



zu benötigten Edukte *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2]$, ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) entstehen bei der reduktiven Carbonylierung von festem $\text{Pd}^{\text{II}}[\text{Pd}^{\text{IV}}(\text{SO}_3\text{F})_6]$ bzw. von $\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_4$ in HSO_3F bei 80°C . Wird die Carbonylierung des letzteren bei 25°C durchgeführt, läßt sich $[\text{Pt}(\text{CO})_4][\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_6]$ als gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 140°C (Zers.) isolieren^[11].

Mit den ersten Carbonylquecksilber-Kationen $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$ und $[\text{Hg}_2(\text{CO})_2]^{2+}$ wird der vertraute Existenzbereich (in bezug auf das Metall) „klassischer“ Carbonylverbindungen endgültig verlassen. Auch hier führen Solvolyseprozesse der entsprechenden Quecksilberfluorosulfonate in SbF_5 bei CO-Drücken von 0.7–0.9 bar zum Erfolg. Die farblosen Salze $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ [Schmp. 160°C , Zers., Gl. (g)] und $[\text{Hg}_2(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ werden dabei nahezu quantitativ gebildet^[12].



* Prof. Dr. L. Weber
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld
Telefax: Int. + 521/106-6146

Eigenschaften

Mit Ausnahme von $[\text{Ag}(\text{CO})_2][\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$, das sich bereits oberhalb von -15°C unter CO-Entwicklung zu $\text{Ag}[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ zersetzt, und $[\text{Hg}_2(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ (der CO-Zersetzungsdruck bei 20°C beträgt 8 mbar) sind die hier diskutierten Salze mit Carbonyledelmetall-Kationen mit Zersetzungspunkten zwischen 140 und 200°C thermisch erstaunlich stabil. Ihre Existenzfähigkeit ist ohne Zweifel an die Gegenwart von Anionen mit extrem geringer Nucleophilie wie $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ oder $[\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_6]^{2-}$ gekoppelt. Die Synthese von Derivaten wie $[\text{Au}(\text{CO})\text{SO}_3\text{F}]$ und *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) aus Lösungen von $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ (solv.) und $[\text{M}(\text{CO})_4]^{2+}$ (solv.) in HSO_3F deutet auf die Substitutionslabilität dieser Spezies hin. In Acetonitril reagiert $[\text{Au}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ augenblicklich zu $[\text{Au}(\text{NCMe})_2][\text{SbF}_6]$ [Gl. (h)], während das Salz in flüssigem



SO_2 und magischer Säure ($\text{SbF}_5/\text{HSO}_3\text{F}$) unzersetzt löslich ist^[9]. Die Quecksilbercarbonyle lösen sich nur noch in magischer Säure ohne CO-Abspaltung. Im wesentlichen steht die Untersuchung der chemischen Reaktivität der Carbonyledelmetall-Salze noch aus.

Bindungsverhältnisse und Strukturen

Kohlenmonoxid ist der Prototyp eines sehr schwachen Donor-, aber ausgezeichneten Acceptorliganden. Das synergetische Wechselspiel von σ -Donorbindungen (aus dem besetzten 5σ -Molekülorbital von CO in ein leeres Metallorbital vom σ -Typ) und π -Rückbindungen (aus besetzten Metall-d-Orbitalen in die 2π -CO-Orbitale) ist für die Stabilität der klassischen Übergangsmetallcarbonyle essentiell. Die CO-Valenzfrequenzen in den Schwingungsspektren der Carbonyledelmetall-Kationen (2200 – 2289 cm^{-1}) werden relativ zur Absorption von CO-Gas (2143 cm^{-1}) bei erheblich größeren Wellenzahlen registriert (Tabelle 1)^[13]. Die hieraus abgeleiteten Kraftkonstanten (19.5 – $21.0 \times 10^2\text{ Nm}^{-1}$) erreichen fast den für das HCO^+ -Ion berechneten Wert ($21.3 \times 10^2\text{ Nm}^{-1}$) und unterstreichen damit, daß die π -Rückbindung in den hier diskutierten Verbindungen keine signifikante Rolle spielt. Die Erhöhung der CO-Bindungsord-

nung durch Koordination an ein Metall-Kation läßt sich durch das MO-Schema von CO sehr einfach erklären: Das höchste besetzte Molekülorbital (5σ) des freien CO-Liganden hat anti-bindenden Charakter, der durch Bindung an das Metallatom vermindert wird^[14].

Während in den klassischen Metallcarbonylen die ^{13}C -NMR-Resonanzsignale für die CO-Liganden im Wertebereich von ca. $184 \lesssim \delta \lesssim 223$ gemessen werden^[15] ($\delta(^{13}\text{C}(\text{CO}))_g = 184$)^[10], treten in den hier vorgestellten Kationen die entsprechenden Resonanzsignale im allgemeinen bei deutlich höherem Feld auf ($-44 \lesssim \Delta\delta(^{13}\text{C}) \lesssim 5$). Auch diese Befunde stehen in Einklang mit der thermischen Stabilität solcher Verbindungen, die im wesentlichen aus der σ -Donorbindung resultiert und die sowohl durch polare als auch relativistische Anteile verstärkt wird.

Dies unterstreichen theoretische Studien zu Strukturen und Bindungsenergien von linearen Carbonylsilber- und -gold-Kationen sowie den dazu isoelektronischen Cyanokomplexen, an denen gezeigt wurde, daß die Metall-Ligand-Bindungen in erster Linie elektrostatischer Natur sind und zudem kovalente Anteile über σ -Bindungen bei vernachlässigbarer π -Rückbindung vorliegen. Die größere Stabilität der entsprechenden Cyanokomplexe ist auf das starke σ -Donorvermögen des CN^- -Ions zurückzuführen^[16]. Ähnlich wie die linearen Verbindungen $[\text{M}(\text{CO})_2]^+$, $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$), $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$ und $\text{Hg}(\text{CN})_2$ sind auch die quadratisch-planaren $[\text{M}(\text{CO})_4]^{2+}$ - und $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ionen isoelektronisch und folgen im Gegensatz zu den klassischen Carbonylkomplexen nicht mehr der 18e-Regel.

Ausblick

Stabile Salze mit Carbonyledelmetall-Kationen lehren uns, daß unser Bild von der Übergangsmetall-CO-Wechselwirkung einer Revision bedarf. Mehr noch: Wir müssen uns wieder einmal die grundlegende Frage stellen, an welchem Punkt der Umgang mit einem vertrauten und an sich nützlichen Konzept zur Voreingenommenheit führt, die weiterer Innovation im Weg steht, denn angesichts des leichten Zugangs von zum Teil beachtlich stabilen Carbonylquecksilber-Verbindungen verwundert es, daß solche „post transition metal carbonyls“ nicht schon früher isoliert wurden. Es bleibt festzustellen, daß die schon über ein Jahrhundert alte Chemie der Metallcarbonyle nichts von ihrer Faszination verloren hat und für weitere Überraschungen gut ist.

Tabelle 1. CO-Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}], Kraftkonstanten f [10^2 Nm^{-1}] und ^{13}C -NMR-Daten (J in Hz) von binären Carbonylmetall-Kationen, CO und HCO^+ .

	IR $\tilde{\nu}(\text{CO})$	Raman $\tilde{\nu}(\text{CO})$	$f(\text{CO})$	NMR $\delta(^{13}\text{C})$	$^1J(\text{M}, ^{13}\text{C})$
CO	2143		18.6	184	
HCO^+	2184		21.3		
$[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$	2200		19.5	174	221
$[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$	2217	2254	20.1	174	
$[\text{Pd}(\text{CO})_4]^{2+}$	2248	2278, 2263	20.6		
$[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$	2244	2289, 2267	20.6	140	1576
$[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$	2278	2281	21.0	169	5220
$[\text{Hg}_2(\text{CO})_2]^{2+}$	2247	2248	20.4	189	3350
$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$	2096				
$[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$	2081				

- [1] D. McIntosh, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3167–3175.
- [2] D. McIntosh, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 51–59.
- [3] E. P. Kündig, D. McIntosh, M. Moskovits, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7234–7241.
- [4] E. O. Fischer, K. Fichtel, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 249–252.
- [5] a) W. Hieber, F. Lux, C. Herget, *Z. Naturforsch. B* **1965**, *20*, 1159–1165; b) W. Hieber, T. Kruck, *ibid.* **1961**, *16*, 709–713.
- [6] In den als salzartig beschriebenen Komplexen $[\text{Cu}(\text{CO})][\text{CO}_2\text{CF}_3]$ (A. F. Scott, L. F. Wilkening, B. Rubin, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2533–2534) und $[\text{Cu}(\text{CO})][\text{AsF}_6]$ (C. D. Desjardins, D. E. Edwards, J. Passmore, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2714–2715) sind kovalente Kation-Anion-Kontakte nicht auszuschließen.
- [7] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, S. F. Dec, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 373–374.

- [8] M. Adelmhelm, W. Bacher, E. G. Höhn, E. Jacob, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1559–1561.
- [9] H. Willner, J. Schaebs, G. Hwang, F. Mistry, R. Jones, J. Trotter, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8972–8980.
- [10] G. Hwang, C. Wang, F. Aubke, H. Willner, M. Bodenbinder, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 1532–1536.
- [11] G. Hwang, M. Bodenbinder, H. Willner, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4667–4669.
- [12] H. Willner, M. Bodenbinder, C. Wang, F. Aubke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [13] In gemischten Carbonylhalogenoplatin- und -goldkomplexen wurden schon früher $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen $> 2143 \text{ cm}^{-1}$ gemessen: 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.
- [14] Vergleiche beispielsweise: F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Grundlagen der Anorganischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1990**, S. 111–112.
- [15] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *^{13}C -NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1984**, S. 381–383.
- [16] A. Veldkamp, G. Frenking, *Organometallics* **1993**, *12*, 4613–4622.

VERANSTALTUNGEN

SXM 1

Workshop über methodische Entwicklungen und industrielle Anwendungen der Nahfeld- Rastersondentechniken

04. - 06. Oktober 1994

Tagungsort:

Physikalisches Institut der Universität Münster
D-48149 Münster, Wilhelm-Klemm-Straße 10

Wissenschaftliches Beratungskomitee:

K. Dransfeld, Konstanz
G. Persch, Mainz
D. Pohl, Zürich
P. Varga, Wien

Wissenschaftliches Organisationskomitee:

H. Fuchs, Münster
M. Grasserbauer, Wien
H. J. Güntherodt, Basel

Informationen und Anmeldung:

Professur Dr. Harald Fuchs
Physikalisches Institut der Universität Münster
Wilhelm-Klemm-Straße 10
D-48149 Münster
Telefon: +49-251-83-3621
Telefax: +49-251-83-3602
e-mail: Fuchsh@vnmw01.uni-muenster.de