

Neue Überraschungen aus der Chemie der Metallcarbonyle**

John E. Ellis* und Wolfgang Beck*

In den letzten Jahren fanden neuartige *anionische* und *kationische* Metallcarbonyle starke Beachtung^[1, 2]. Aufregende Entdeckungen von *neutralen* Metallcarbonylen haben nun erneut dieses in der Geschichte der Chemie bedeutsame und bis heute lebendige Forschungsgebiet in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Justus von Liebig^[3] berichtete im Jahre 1834 über die erste direkte Reaktion eines Metalls, nämlich von Kalium, mit Kohlenmonoxid. Nach dieser grundlegenden Arbeit war man über 100 Jahre lang der Auffassung, daß Alkali- und Erdalkalimetalle mit CO binäre Metallcarbonyle bilden^[4], bis E. Weiß et al.^[5] diese Verbindungen als Salze des Acetylendiolat-Dianions $\text{O}=\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}^-$ charakterisierte. Diese Salze entstehen wie die verwandten „Oxokohlenstoffe“ $[\text{C}_n\text{O}_n]^{2-}$ ($n = 3-6$)^[6] durch reduktive Kupplung von CO-Molekülen. Bis zum Jahr 1993 gab es unseres Wissens keinen Bericht über die Existenz von relativ stabilen Carbonylen der Hauptgruppen- oder Halbmetallelemente.

Schützenberger^[7] entdeckte mit $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ im Jahre 1868 die erste neutrale Metallcarbonylverbindung. Dieser „klassische“ Komplex und verwandte Platin(II)-Verbindungen (z.B. $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$) sind heute interessante Beispiele für „nicht-klassische“ Metallcarbonyle, in denen der CO-Ligand ausschließlich als σ -Donor fungiert^[8]. Die ersten Metallcarbonyle, bei denen der CO-Ligand σ -Donor- und π -Acceptor-eigenschaften aufweist, waren $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, „Zufallsentdeckungen von Mond, die Geschichte machten“^[9]. Diese ersten Metallcarbonyle wurden durch direkte Umsetzung des Metalls oder einer Verbindung (z.B. PtCl_2) mit CO hergestellt, eine Methode, die auch noch heute für die Synthese neuartiger Metallcarbonyle wichtig ist.

[*] Prof. Dr. J. E. Ellis

Department of Chemistry, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)

Prof. Dr. W. Beck

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-451

[**] J. E. E. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für den Senior U.S. Scientist Research Award, der einen Forschungsaufenthalt am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München ermöglichte.

Die Chemie der Metallcarbonyle wurde erstmals von W. Hieber, dem „Vater der Metallcarbonyle“, systematisch entwickelt^[10, 11]. Insbesondere durch seine Arbeiten wandelte sich die Bedeutung der Metallcarbonyle von reinen Labor-Kuriositäten zu in Wissenschaft und Technik grundlegenden Verbindungen. Die Chemie der Metallcarbonyle ist ein besonders schönes Beispiel dafür, wie eine „reine“ und zunächst nur von Neugier getriebene Grundlagenforschung zu unerwarteten, wichtigen Anwendungen, beispielsweise in der homogenen Katalyse, geführt hat.

Bis vor kurzem konnten neutrale Metallcarbonyle unter Normalbedingungen nur mit d-Elementen, die starke Metall \rightarrow CO-Rückbindungen bilden können, isoliert werden. Mit Ausnahme von Sc, Y und Ag sind von allen d-Elementen *neutrale* binäre oder substituierte Carbonylverbindungen bekannt (Abb. 1). Mit anderen Metallen oder Halbmetallen konnten vor 1993 nur extrem labile Carbonylverbindungen in Matrix bei sehr tiefen Temperaturen nachgewiesen werden. So entstehen beispielsweise binäre Carbonyle von Uran, einigen Lanthanoiden^[13], Alkalimetallen^[14] und erst kürzlich von

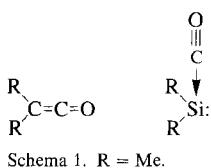
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Li[a,b]	Be[b]																
Na[a,b]	Mg[b]																
K[a]	Ca[a,d]	Sc[b]	Ti[e]	V[e]	Cr[e]	Mn[e]	Fe[e]	Co[e]	Ni[e]	Cu[e]	Zn[b]	Ga[c]	Ge[b]	As[c]	Se[c]		
Rb[b]	Sr[a,d]	Y[b]	Zr[e]	Nb[e]	Mo[e]	Tc[e]	Ru[e]	Rh[e]	Pd[e]	Ag[e]	Cd[e]	In[e]	Sn[b]	Sb[e]	Tc[e]		
Cs[a]	Ba[a,b]	La/Lu[b]	Hf[e]	Ta[e]	W[e]	Re[e]	Os[e]	Ir[e]	Pt[e]	Au[e]	Hg[e]	Tl[e]	Pb[b]	Bi[e]	Po[c]		
Fr[c]	Ra[c]	Ac/Lr[c]															

Ce[e]	Pr[b]	Nd[b]	Pm[c]	Sm[c]	Eu[b]	Gd[b]	Tb[c]	Dy[c]	Ho[b]	Er[c]	Tm[c]	Yb[b]					
Th[c]	Pa[e]	U[e]	Np[c]	Pu[e]	Am[c]	Cm[c]	Bk[c]	Cf[c]	Es[c]	Fm[c]	Md[e]	No[e]					

Abb. 1. Carbonyle von Übergangsmetallen und Halbmetallen. [a] Diese Metalle reagieren mit CO unter Bildung von Oxokohlenstoff-Dianionen [3–6]. [b] Es bilden sich thermisch instabile Metallcarbonyle [$T \leq 77$ K] mit Metallatomen, Halogeniden und Oxiden, die bislang nur in der Matrix isoliert wurden. [c] Metallcarbonyle sind in flüssiger oder fester Phase nicht bekannt. [d] $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}]$ bildet labile Monocarbonyle in Lösung unter CO-Atmosphäre (> 1 bar). [e] Es sind stabile binäre und/oder substituierte Metallcarbonyle bekannt, von Ag, Hg nur als kationische Komplexe [2, 8, 12].

Beryllium^[15] durch Kondensation von Metallatomen mit CO und inerten Gasen (Ar, Kr). Alle diese Verbindungen zersetzen sich oberhalb 45 K. Etwas stabiler sind $\text{Al}(\text{CO})_2$ und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CO})$ (unterhalb 77 K) in einer Matrix von Adamantan^[16] oder eines anderen gefrorenen Kohlenwasserstoffs^[17].

Interessant ist ein Vergleich von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CO})$ mit den Ketenen $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, die sich auch aus Carbenen und CO bilden (Schema 1). Im Gegensatz zu den Ketenen mit ausgeprägter C-C-



Scheme 1. R = Me.

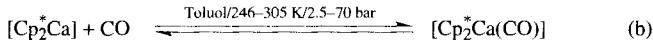
Doppelbindung ist in dem formal analogen Dimethylsilylen-CO-Addukt nach den Schwingungsspektren nur ein geringer Si-C-Mehrfachbindungsanteil vorhanden. „Silaketen“ kann deshalb am besten als ein Siliciumcarbonyl mit schwacher Si-C-Bindung formuliert werden.

Tacke et al.^[18] berichteten über ein wesentlich stabileres Silylen-CO-Addukt. Durch Reaktion von CO (ca. 1.5 bar) mit dem stabilen Silylen $[\text{Cp}_2^*\text{Si}]$ ($\text{C}_5\text{Me}_5 = \text{Cp}^*$) von Jutzi in flüssigem Xenon bei -20 bis -30°C entsteht nach Gleichung (a) eine



Lösung von $[\text{Cp}_2^*\text{Si}(\text{CO})]$. Auf eine relativ schwache Si-CO-Bindung weist die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbande bei 2065 cm^{-1} im IR-Spektrum hin; der entsprechende 16-Elektronen-Komplex $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CO})]$ absorbiert bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1890 \text{ cm}^{-1}$; hier ist durch die $\text{Ti} \rightarrow \text{CO}$ -Rückbindung der CO-Ligand stark an das Metallzentrum gebunden, während das Siliciumcarbonyl $[\text{Cp}_2^*\text{Si}(\text{CO})]$ sehr leicht CO verliert.

Ebenso eindrucksvoll ist die Entdeckung eines in Lösung stabilen Erdalkalimetallcarbonyls durch Selg, Brintzinger, Andersen und Horvath^[19]. Durch Reaktion von $[\text{Cp}_2^*\text{Ca}]$ mit CO (> 2.5 bar) in Toluol bei -30 bis $+30^\circ\text{C}$ entsteht $[\text{Cp}_2^*\text{Ca}(\text{CO})]$, das IR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden konnte [Gl. (b)]. Die spektroskopische

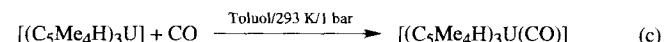


schen Daten [$\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2158 \text{ cm}^{-1}$; $\delta(^{13}\text{C}) = 180.4$ im Vergleich zu freiem CO: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2134 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(^{13}\text{C}) = 184.7$] weisen die Calciumverbindung als reinen σ -Komplex aus, im Gegensatz zum oben beschriebenen $[\text{Cp}_2^*\text{Si}(\text{CO})]$ mit einem geringen Rückbindungsanteil. Die schwache Ca-CO-Bindung geht auch daraus hervor, daß sich der koordinierte Ether in $[\text{Cp}_2^*\text{Ca}(\text{OEt}_2)]$ durch CO nicht substituieren läßt, auch nicht bei 120 bar. Selg et al. konnten auch die entsprechende Strontiumverbindung $[\text{Cp}_2^*\text{Sr}(\text{CO})]$ nachweisen, nicht dagegen $[\text{Cp}_2^*\text{Mg}(\text{CO})]$. Die früher beschriebenen Erdalkalimetallcarbonyl-Komplexe sind extrem instabil, nur in einer Matrix zu isolierende Spezies^[20].

Diese höchst bemerkenswerten Arbeiten über die ersten relativ stabilen Metallcarbonyle von Halbmetallen und von Hauptgruppenelementen lassen hoffen, daß in naher Zukunft durch geschickte Wahl der Liganden weitere Verbindungen synthetisiert werden können. Sie eröffnen ein ganz neues Gebiet der Carbonylchemie der Hauptgruppenelemente. Die bisherigen Ergebnisse zeigen auch die Bedeutung der von King, Bercaw und Brintzinger^[21] eingeführten permethylierten Cyclopentadienyl-Liganden für die Synthese neuartiger Komplexe.

Vor fast zehn Jahren berichteten Andersen et al. über die Bildung des ersten Actinoidcarbonyls, $[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_3\text{U}(\text{CO})]$ ^[22], das sich unter CO-Atmosphäre in Lösung und in festem Zustand als bemerkenswert stabil erwies, jedoch nicht rein isoliert werden konnte. Dies war ein wichtiger Meilenstein für die Ent-

wicklung der Carbonylchemie der f-Elemente. In diesem Jahr stellten nun Parry, Carmona, Coles und Hursthouse^[23] das erste isolierbare Urancarbonyl, $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{CO})]$ vor. Beim Einleiten von CO (1 bar) in die kirschrote Lösung (20°C) von $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ bildet sich sofort das purpurrote CO-Addukt, das analytisch rein gewonnen werden konnte [Gl. (c)].



Die anscheinend geringe Änderung vom Trimethylsilyl- zum Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden hat einen großen Einfluß auf die Stabilität der Komplexe, vermutlich bedingt durch elektronische und sterische Effekte. Ein besonders wichtiges Ergebnis ergab die Röntgenstrukturanalyse dieses Uran-Komplexes; der Komplex hat eine nahezu lineare U-C-O-Bindung und einen recht kurzen U-C(O)-Abstand von $2.383(6) \text{ \AA}$ [zum Vergleich U-C(Isocyanid) in $[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_3\text{U}(\text{CNEt})]$: $2.57(3) \text{ \AA}$]^[22, 24]. In Einklang mit der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbande dieses Uran-Komplexes bei kleinen Wellenzahlen (1900 cm^{-1}) ist somit beim Uran wie bei den d-Elementen ein beträchtlicher Rückbindungsanteil ($\text{U}=\text{C}=\text{O}$ bzw. $\text{U}5\text{f} \rightarrow \text{CO}-\pi^*$ -Orbitale) möglich!

Eine interessante Fragestellung ist nun, ob die Chemie der f-Metallcarbonyle auf Monocarbonyle beschränkt ist und in welcher Weise sich Verbindungen der f-Elemente von denen der d-Elemente unterscheiden. Die für Carbonyle der d-Elemente fast durchwegs geltende Edelgasregel (18-Elektronen-Regel) ist bei f-Elementen ja grob verletzt.

Carbonyle der Trans-Uranelemente sind bisher unbekannt. Nach MO-Rechnungen von Vash und Bursten^[25] sollte jedoch das Hexacarbonyl des Elements 106, ein Homologes von Wolfram, in seiner Elektronenstruktur dem Wolframhexacarbonyl ähnlich sein, ganz im Gegensatz zum extrem instabilen $[\text{U}(\text{CO})_6]$.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Chemie der Metallcarbonyle durch die Entdeckung und exakte Charakterisierung der ersten Carbonyle von Calcium, Silicium und Uran in hohem Maße bereichert wurde. Ohne Zweifel werden diese Ergebnisse die Grundlagenforschung auf einem Gebiet stimulieren, das nach wie vor Begeisterung und Freude auslöst.

Stichworte: Calciumverbindungen · Carbonylkomplexe · Siliciumverbindungen · Uranverbindungen

- [1] a) J. E. Ellis, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 1–52; b) W. Beck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 173–174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 168–169.
- [2] L. Weber, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1131–1133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1077.
- [3] J. Liebig, *Ann. Chem. Pharm.* **1834**, *11*, 182.
- [4] a) A. C. Joannis, *C. R. Acad. Sci.* **1893**, *116*, 1518; b) M. M. Gunz, M. Mentrel, *Bull. Soc. Chem.* **1903**, *29*(3), 585; c) M. G. Roederer, *ibid.* **1906**, *35*, 715; d) T. G. Pearson, *Nature (London)* **1933**, *131*, 166–167.
- [5] a) E. Weiss, W. Büchner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *330*, 251–258; b) *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 126–130.
- [6] G. Seitz, P. Imming, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1227–1260.
- [7] M. P. Schützenberger, *Annales (Paris)* **1868**, *15*, 100.
- [8] F. Aubke, C. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 483–524.
- [9] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc. (London)* **1890**, 749–753 (als Faksimile in *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 1–10); W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 21–44, zit. Lit.
- [10] W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, *8*, 1–28.
- [11] W. Hieber, W. Beck, G. Braun, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 795–801.

- [12] P. K. Hurlbut, J. J. Rack, S. F. Dec, O. P. Anderson, S. W. Strauss, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 373–374.
- [13] R. K. Sheline, J. L. Slater, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 332–337; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 309.
- [14] O. Ayed, A. Loutellien, L. Manceron, J. P. Perchard, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8138.
- [15] L. Andrews, T. J. Tague, Jr., G. P. Kushto, R. D. Davy, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2952–2961.
- [16] J. H. B. Chenier, C. A. Hampson, J. A. Howard, B. Mile, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 730–732.
- [17] a) C. A. Arrington, J. T. Petty, S. E. Payne, W. C. K. Haskins, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6240–6241; b) M. A. Pearsall, R. West, *ibid.* **1988**, *110*, 7228–7229.
- [18] M. Tacke, C. Klein, D. J. Stukens, A. Oskam, P. Jutzi, E. A. Bonte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 865.
- [19] P. Selg, H. H. Brintzinger, R. A. Andersen, I. T. Horvath, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 877–879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 791–793.
- [20] a) R. H. Hauge, S. E. Gransden, J. L. Margrave, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 745–748; b) I. R. Beattie, P. J. Jones, N. A. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6146–6152.
- [21] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 287–297; J. E. Bercau, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2045–2046.
- [22] J. G. Brennan, R. A. Andersen, J. L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 335–336.
- [23] J. Parry, E. Carmona, S. Coles, M. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2649–2650.
- [24] J. G. Brennan, S. P. Stults, R. A. Andersen, *Organometallics* **1988**, *7*, 1329–1334.
- [25] C. S. Nash, B. E. Bursten, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 669–675.

Reparatur von sonnenlichtgeschädigter DNA mit Sonnenlicht

Thomas Carell*

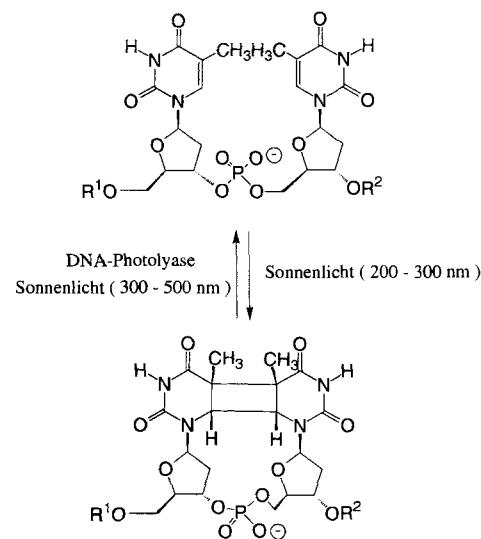
a Die DNA, der Träger der genetischen Information, wird ständig durch Umwelteinflüsse geschädigt, wodurch genetische Information verloren geht und ein normales, auf die Zellumgebung abgestimmtes Verhalten der Zelle bedroht wird^[1]. Zur Abwendung dieser Bedrohung haben Organismen komplizierte DNA-Reparaturmechanismen entwickelt^[2]. Seitdem man weiß, daß gerade Fehler in Reparaturprozessen an der Entstehung von Krebs direkt beteiligt sind, ist die Erforschung der molekularen Grundlagen der Reparaturprozesse von sehr großem Interesse^[3]. Momentan gehört das Thema DNA-Reparatur daher wohl zu den aktuellsten Gebieten der biochemischen und genetischen Forschung.

Kürzlich wurde von H.-W. Park, S.-T. Kim, A. Sancar und J. Deisenhofer die Kristallstrukturanalyse eines der wohl kuriosesten DNA-Reparaturenzyme, der DNA-Photolyase aus *Escherichia coli*, vorgestellt^[4]. Dies war ein lange erwarteter, wichtiger Schritt auf dem Weg zu einem besseren Verständnis eines bedeutenden Genom-Reparaturprozesses in der Natur. Photolyasen sind Enzyme, die häufig durch Sonnenlicht (UV-Strahlung der Wellenlängen 200–300 nm) induzierte DNA-Schäden beseitigen können. Der Prozeß ist deshalb so ungewöhnlich, weil auch für die Reparatur Sonnenlicht – allerdings der Wellenlängen 300–500 nm – benötigt wird. Damit ähnelt diese Reparaturreaktion der Photosynthese, wo ebenfalls ein Prozeß durch Sonnenlicht angetrieben wird^[5]. Photolyasen wurden in unterschiedlichen Organismen, wie Archaeabakterien, Amphibien, Goldfischen, Klapperschlangen und Beuteltieren, nachgewiesen. In anderen Spezies, z. B. im Mensch^[7], fehlen sie vermutlich vollständig. In vielen Organismen ist die Photolyase-Reparaturreaktion (Photoreaktivierung) der einzige Prozeß, durch den sonnenlichtinduzierte Defekte repariert werden können.

[*] Dr. T. Carell

Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
Universitätstrasse 16, CH-Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/632-1109

DNA-Veränderungen, die durch UV-Bestrahlung von Zellen hervorgerufen werden, sind intensiv untersucht worden und heute gut verstanden^[5]. Durch die Bestrahlung von doppelsträngiger DNA mit UV-Licht wird in zwei übereinander angeordneten Pyrimidinbasen eine photochemisch erlaubte $[2\pi_s + 2\pi_s]$ -Cycloaddition der C5-C6-Doppelbindungen ausgelöst und es entstehen *cis-syn*-Cyclobutan-Pyrimidindimere (Schema 1). Das Hauptphotoprodukt ist das *cis-syn*-Thymin-Photodimer. Alle Photoprodukte führen zu einer Verzerrung der normalen B-DNA-Struktur^[8]. Sie verhindern darüber hinaus die Replikation sowie die Transkription und verursachen so den Zelltod. Daß die Photoprodukte auch direkt an der Krebsentstehung beteiligt sind, zeigt die große Häufigkeit von Hautkrebs bei Patienten, die an *Xeroderma pigmentosum* erkrankt sind^[9] – einer Krankheit, die die Fähigkeit des Organismus, UV-Strahlenschäden beheben zu können, herabsetzt.



Schema 1. Bildung der *cis-syn*-Cyclobutan-Thymin-dimere durch UV-Bestrahlung (200–300 nm) eines TpT-DNA-Segmentes. R¹ = 5'-Terminus, R² = 3'-Terminus.