

Komplexe mit vierzähligen, Phosphor und Arsen enthaltenden Liganden

VON DR. L. M. VENANZI

INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY, UNIVERSITY OF OXFORD (ENGLAND)

Nach einem Plenarvortrag auf der GDCh-Hauptversammlung 1963 in Heidelberg

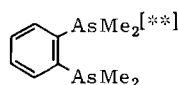
An Hand zweier vierzähliger Liganden, die Phosphor und Arsen enthalten, wurde der Einfluß der Liganden-Gestalt auf die Koordinationszahl und die Geometrie von Komplexverbindungen untersucht. Beide Liganden bilden fünffach koordinierte Komplexe mit trigonal-bipyramidaler Struktur [Fe(II), Co(I), Co(II), Rh(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II)], können aber auch sechsfach koordinierte Komplexe mit oktaedrischer Struktur bilden [Fe(II), Ru(II), Os(II), Co(III), Rh(III), Pd(IV), Pt(IV)]. Die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen lassen sich ebenso wie ihre Stereochemie mit der Ligandenfeldtheorie erklären: Bei Metall-Ionen mit einer d^6 -Elektronenkonfiguration sollte eine geringe Gesamtfeldstärke die Bildung paramagnetischer, fünffach koordinierter Komplexe begünstigen, während eine hohe Gesamtfeldstärke zur Bildung sechsfach koordinierter, diamagnetischer Komplexe führen sollte. – Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Tendenz mehrzähliger Liganden, alle Donator-Atome zu betätigen, nicht so groß ist, wie allgemein angenommen. Beispielsweise ließen sich Cr(III)-Komplexe isolieren, in denen die vierzähligen Liganden nur dreizählig sind, und Hg(II)-Komplexe, in denen nur zwei der vier Donator-Atome mit dem zentralen Metallatom verbunden sind.

1. Einleitung

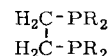
Zu den besonders fruchtbaren Entwicklungen der letzten Zeit auf dem Gebiet der Komplexchemie zählt die Untersuchung der komplexbildenden Eigenschaften mehrzähliger Liganden. Die meisten dieser Liganden waren Polyamine oder Aminopolycarbonsäuren [1]. In jüngster Zeit haben nun auch mehrzählige Liganden mit dreiwertigem Phosphor oder Arsen zunehmend an Bedeutung gewonnen.

Die meisten der bisher veröffentlichten Untersuchungen über die Koordinationschemie von schweren Donatoren der 5. Gruppe [*] wurden mit zweizähligen Liganden, wie o-Phenyl-bis-(dimethylarsin) [DAS, (1)] [2] oder

1,2-disubstituierten Diphosphinoäthanen [DP, (2)] [3], ausgeführt. Zunehmend werden jedoch dreizählige Liganden, wie Bis-(3-dimethylarsinopropyl)-methylarsin

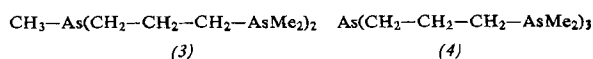


DAS (1)



DP (2)

(3) [4], benutzt, und auch Komplexe des tetraterziären Tris-(3-dimethylarsinopropyl)-arsin (4) sind beschrieben worden [5].



[1] S. Chaberek u. A. E. Martell: Organic Sequestering Agents. Wiley, New York 1959.

[*] Als „schwere Donatoren der 5. Gruppe“ werden in dieser Arbeit Phosphor(III), Arsen(III) und Antimon(III) verstanden. Antimon(III) bildet Koordinationsverbindungen, die denen des Arsen(III) ähnlich sind, nur sind die Komplexe mit Antimon(III) gewöhnlich weniger stabil. Da mehrzählige Liganden mit Antimon(III) bisher offenbar nicht dargestellt wurden, diskutieren wir nur Liganden mit Phosphor(III) und Arsen(III).

[2] T. M. Dunn, R. S. Nyholm u. S. Yamada, J. chem. Soc. (London) 1962, 1564, sowie die früheren dort zitierten Arbeiten.

[3] J. Chatt u. R. G. Hayter, J. chem. Soc. (London) 1961, 773.

[**] Folgende Abkürzungen werden in den Formeln verwendet: M = Metall, Me = Methyl, Ph = Phenyl.

[4] G. A. Barclay, R. S. Nyholm u. R. V. Parish, J. chem. Soc. (London) 1961, 4433.

[5] G. A. Barclay u. A. K. Barnard, J. chem. Soc. (London) 1961, 4269.

Die Chemie der Komplexe mit schweren Donatoren der 5. Gruppe wird durch folgende Erscheinungen besonders interessant:

1. *Die Bildung sehr stabiler Komplexe mit den Platin-Metallen.* Die Chemie dieser Elemente ist reich an Komplexen mit Phosphor(III)- und Arsen(III)-Donatoren; selbst der Versuch, wenigstens die wichtigsten Typen aufzuzählen, überstiege den Umfang dieser Einführung.
2. *Die Stabilisierung niedriger Oxydationszustände.* Verbindungen von Metallen in niedrigen Oxydationszuständen sind sehr zahlreich; eine repräsentative Auswahl ist in Tabelle 1 wiedergegeben [6]. Diese Komplexe sind meistens thermisch recht stabil, während ihre Beständigkeit gegen Luftoxydation häufig geringer als die der entsprechenden Metallcarbonyle ist.

Tabelle 1. Komplexe von Donatoren der 5. Gruppe mit Metallen in niedrigen Oxydationszuständen.

Komplex	M oder L	Lit.
[M(DP) ₃]	V, Cr, Mo, W	[6a]
[M(DP) ₂]	Fe, Co Ni, Pd Pt	[6a] [6b] [6c]
[M(CO) ₂ (DAS) ₂]	Cr, Mo, W	[6d]
[Fe(CO)(DAS) ₂]		[6e]
[Co ₂ (CO) ₄ (Ph ₃ P) ₄]		[6f]
[NiL ₄]	PF ₃ , PCl ₃	[6g]
	MePCl ₂	[6h]
[RhCl{(PhO) ₃ P} ₃]		[6i]
[Re(CO) ₄ (Ph ₃ P) ₂ Cl]		[6j]

3. *Die Bildung von Komplexen mit niedrigem Spin.* Praktisch alle Komplexe mit schweren Donatoren der 5. Gruppe gehören zu diesem Typ. Liganden mit diesen Donatoren bewirken leichter eine Spinpaarung als aromatische Stickstoff-Heterocyklen. In Tabelle 2 sind die

Tabelle 2. Vergleich der magnetischen Eigenschaften von Arsin-, o-Phenanthrolin-(phen) und Dipyridyl-(dipy)Komplexen.

Komplex	magnet. Eigensch.	Lit.
[Ni(DAS) ₃](ClO ₄) ₂	diamagnetisch	[7a]
[Ni(phen) ₃](ClO ₄) ₂	$\mu_{\text{eff.}} = 3,10$ B. M.	[7b]
[Co(DAS) ₃](ClO ₄) ₂	$\mu_{\text{eff.}} = 1,92$ B. M.	[7b]
[Co(dipy) ₃](ClO ₄) ₂	$\mu_{\text{eff.}} = 4,85$ B. M.	[7b]
[FeBr ₂ (DAS) ₂]	diamagnetisch	[7c]
[FeBr ₂ (phen) ₂]	$\mu_{\text{eff.}} = 4,9$ B. M.	[7d]

- [6a] J. Chatt u. H. R. Watson, J. chem. Soc. (London) 1962, 2545.
 [6b] J. Chatt, F. A. Hart u. H. R. Watson, J. chem. Soc. (London) 1962, 2537.
 [6c] J. Chatt u. G. A. Rowe, Nature (London) 191, 1191 (1961).
 [6d] H. L. Nigam, R. S. Nyholm u. M. H. B. Stiddard, J. chem. Soc. (London) 1960, 1803.
 [6e] H. Nigam, R. S. Nyholm u. D. V. Ramana Rao, J. chem. Soc. (London) 1959, 1397.
 [6f] W. Hieber u. W. Freyter, Chem. Ber. 91, 1230 (1958).
 [6g] G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. 73, 5501 (1951).
 [6h] D. L. Quin, J. Amer. chem. Soc. 79, 3681 (1957).
 [6i] L. Vallarino, J. chem. Soc. (London) 1957, 2473.
 [6j] W. Hieber u. L. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. 287, 214 (1956).
 [7a] R. S. Nyholm, J. chem. Soc. (London) 1950, 2061.
 [7b] F. H. Burstall u. R. S. Nyholm, J. chem. Soc. (London) 1952, 3570.
 [7c] R. S. Nyholm, J. chem. Soc. (London) 1950, 851.
 [7d] F. Basolo u. F. P. Dwyer, J. Amer. chem. Soc. 76, 1454 (1954).

magnetischen Eigenschaften einiger Phosphin- und Arsin-Komplexe sowie der entsprechenden o-Phenanthrolin- oder 2,2'-Dipyridyl-Komplexe zusammengestellt [7].

4. *Die Bildung von Komplexen mit ungewöhnlichen Koordinationszahlen.* Die Koordinationszahlen drei, fünf, sieben und acht sind in Komplexen mit schweren Donatoren der 5. Gruppe beobachtet worden. Einige solcher Verbindungen zeigt Tabelle 3 [8]. Ungewöhnliche

Tabelle 3. Komplexe von Donatoren der 5. Gruppe mit ungewöhnlichen Koordinationszahlen.

Komplex	M	Lit.
[MCl ₄ (DAS) ₂]	Ti, V, Zr, Hf	[8a]
[MoJ(CO) ₂ (DAS) ₂]		[8b]
[Mn(CO) ₄ (Ph ₃ P)]		[8c]
[M(DP) ₂]	Fe, Co	[8d]
[M{(p-Cl-C ₆ H ₄) ₃ P} ₃]	Pd	[8e]
	Pt	[8f]
[NiCl(DAS) ₂](ClO ₄)		[8g]
[CuCl{(PhO) ₃ P} ₂]		[8h]
[AgJ(Me ₂ PhP) ₂]		[8i]
[AuJ ₂ (DAS) ₂](ClO ₄)		[8i]

Koordinationszahlen sind zwar auch mit anderen Liganden beobachtet worden, doch besteht häufig ein Unterschied in der Zahl der Bindungen, die beispielsweise in Komplexen mit Stickstoff als Donator und solchen mit schweren Donatoren der 5. Gruppe gebildet werden.

2. Bindungsart

Die ungewöhnlichen Koordinationseigenschaften von Phosphor(III) und Arsen(III) lassen sich dem erheblichen kovalenten Bindungsanteil der Metall-Ligand-Bindung zuschreiben. Dieser kovalente Bindungsanteil hängt zusammen a) mit der hohen Polarisierbarkeit der Donator-Atome [9], die Hybrid-Orbitale vom sp³-Typ

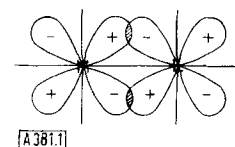


Abb. 1. Bildung einer π -Bindung zwischen gefüllten Metall-d-Orbitalen und leeren Ligand-d-Orbitalen (schematisch).

- [8a] R. J. H. Clark, J. Lewis u. R. S. Nyholm, J. chem. Soc. (London) 1962, 2460.
 [8b] H. L. Nigam, R. S. Nyholm u. M. H. B. Stiddard, J. chem. Soc. (London) 1960, 1806.
 [8c] W. Hieber u. W. Fryer, Chem. Ber. 92, 1765 (1959).
 [8d] Vgl. [6a].
 [8e] L. Malatesta u. M. Angoletta, J. chem. Soc. (London) 1957, 1186.
 [8f] L. Malatesta u. C. Cariello, J. chem. Soc. (London) 1958, 2323.
 [8g] C. M. Harris, R. S. Nyholm u. D. J. Phillips, J. chem. Soc. (London) 1960, 4379.
 [8h] A. E. Arbuzov u. V. M. Zoroastrova, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1952, 809.
 [8i] R. C. Cass, G. E. Coates u. R. G. Hayter, J. chem. Soc. (London) 1955, 4007.
 [8j] C. M. Harris u. R. S. Nyholm, J. chem. Soc. (London) 1957, 63.
 [9] R. W. Parry u. R. N. Keller, in J. C. Bailar jr.: The Chemistry of the Co-ordination Compounds. Reinhold, New York 1956, S. 119.

für die Bildung von σ -Bindungen benutzen, und b) mit der Bildung von π -Bindungen durch Ladungsübertragung von gefüllten Metall-d-Orbitalen auf leere d-Orbitale des Donator-Atoms [10] (Abb. 1).

Da die meisten Platinmetall-Atome und -Ionen reich an d-Elektronen sind, können sie starke π -Bindungen und mithin starke Metall-Ligand-Bindungen bilden, woraus sich die Stabilität der Komplexe erklärt. Da die Bildung starker kovalenter Bindungen in Übergangsmetallkomplexen zu einer Spinpaarung führt [11], ist überdies zu erwarten, daß die Komplexe mit schweren Donatoren der 5. Gruppe einen niedrigen Spin haben. Auch die Stabilisierung niedriger Oxydationszustände läßt sich durch die Bildung von d_{π} - d_{π} -Bindungen erklären [12]. In dieser Hinsicht ähneln Phosphine und Arsine dem Kohlenmonoxyd [13], das als Elektronen-acceptor wirkt, indem es seine π^* -Niveaus benutzt, während Phosphine und Arsine ihre leeren d-Orbitale benutzen.

Die ungewöhnlichen Koordinationszahlen schließlich können das Ergebnis mehrerer Faktoren sein, doch spielen entstehende starke σ -Bindungen bei der Bildung von Komplexen mit höheren als normalen Koordinationszahlen wahrscheinlich die wichtigste Rolle: Das starke Mischen von Metall- und Ligand-Orbitalen dürfte die Verwendung aller verfügbaren leeren Metall-Orbitale mit niedriger Energie begünstigen. Andererseits können für die Bildung von Komplexen mit niedrigeren als normalen Koordinationszahlen die entstehenden π -Bindungen verantwortlich sein: Die Hybridisierung von gefüllten $(n-1)d$ - und leeren np -Orbitalen des Metall-Ions ergibt eine bessere Überlappung mit den Ligand-Orbitalen und verhindert die Verwendung eines Teils der Metall-p-Orbitale für die Bildung von σ -Bindungen.

Diese Betrachtungen sind stark vereinfacht. Sie bieten jedoch nützliche Arbeitshypothesen, speziell für die Chemie der im Periodensystem rechts stehenden Übergangselemente.

3. Vierzählige Liganden

In den letzten Jahren gelang uns die Synthese von zwei vierzähligen Liganden (Schema 1). Der eine, Tris-(o-diphenylphosphinophenyl)-phosphin oder QP (5) [14], enthält Phosphor, der andere, Tris-(o-diphenylarsinophenyl)-arsin oder QAS (6) [15], enthält Arsen.

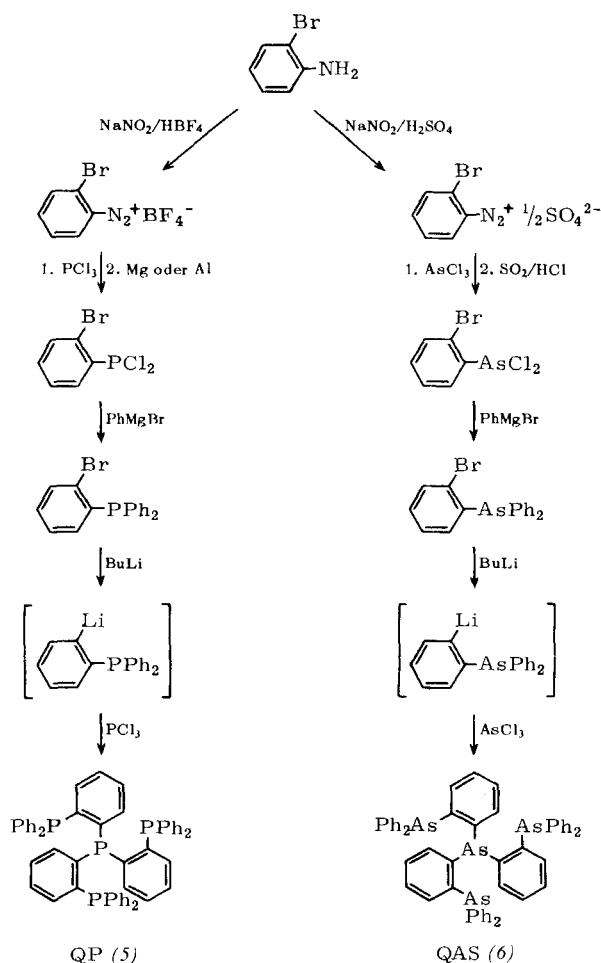
[10] J. Chatt u. R. G. Wilkins, J. chem. Soc. (London) 1952, 273.
[11] R. N. Keller u. R. W. Parry, in J. C. Bailar jr.: The Chemistry of the Co-ordination Compounds. Reinhold, New York 1959, S. 157.

[12] L. M. Venanzi, The Stabilization of Uncommon Oxidation States by Complex Formation, in: Chimica Inorganica, Fondazione Donegani, Publ. Accademia Nazionale dei Lincei (1961), S. 415 (in Englisch).

[13] L. E. Orgel: An Introduction to Transition Metal Chemistry. Methuen, London 1950, S. 135.

[14] J. G. Hartley, L. M. Venanzi u. D. C. Goodall, J. chem. Soc. (London) 1963, 3930.

[15] T. E. W. Howell, S. A. J. Pratt u. L. M. Venanzi, J. chem. Soc. (London) 1961, 3167.



Schema 1. Synthese der vierzähligen Liganden QP (5) und QAS (6).

Die Verwendung aryl-substituierter Verbindungen wurde durch praktische Überlegungen bestimmt: Sie lassen sich leichter als die entsprechenden Alkyl-Derivate synthetisieren, und die freien Komplexbildner sind an der Luft stabil. Im folgenden beschreiben wir einige Komplexe dieser Liganden.

a) Komplexe mit der Koordinationszahl fünf

Die größte Verbindungsklasse gehört dem Typ $[\text{M}^n\text{X}(\text{Q})]^{(n-1)+}$ an (X = Halogen; Q = QP oder QAS). Man kann diese Verbindungen leicht durch folgende Reaktionen erhalten:

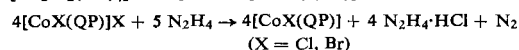
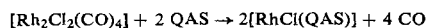
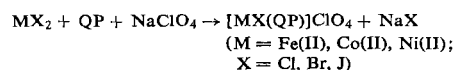
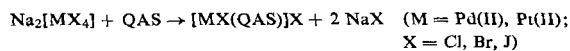


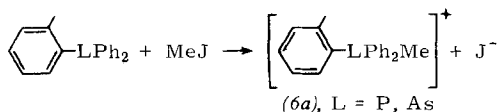
Tabelle 4 enthält eine kleine Auswahl von Komplexen dieses Typs [16]. Die Komplexe zweifach positiv geladener Metalle sind in Nitrobenzol 1:1-Elektrolyte, die Komplexe einfach positiv geladener Metalle Nichtelektrolyte. Sofern alle Donator-Atome des mehrzähligen Liganden an das zentrale Metallatom gebunden sind, haben diese Komplexe somit die Koordinationszahl fünf. Daß dies in der Tat für alle Komplexe dieses Typs

Tabelle 4. Farbe, Zersetzungspunkt (Zers.-P.), molare Leitfähigkeit (Λ_M) und magnetisches Moment (μ_{eff}) von QP- und QAS-Komplexen der Koordinationszahl 5.

Komplex	Farbe	Zers.-P. [°C]	Λ_M [*] [Ohm ⁻¹]	μ_{eff} [B. M.]	Lit.
[FeCl(QP)] (ClO ₄)	blauschwarz	282–284	27,2	2,85	[16a]
[FeCl(QP)] [BPh ₄]	dunkelblau	258–261	16,0	2,84	[16a]
[CoCl(QP)] (ClO ₄)	schwarz	264–266	28,9	1,91	[16a]
[CoCl(QP)] [BPh ₄]	dunkelblau	203–207	18,6	1,88	[16a]
[CoCl(QP)]	dunkelblau	243–247	0	diamag.	[16a]
[CoBr(QP)]	blauschwarz	234–236	0	diamag.	[16a]
[NiCl(QAS)] (ClO ₄)	dunkelblau	321–322	23,9	diamag.	[16b]
[NiJ(QAS)]	blauschwarz	330–331	24,4	diamag.	[16b]
[RhCl(QAS)]	tiefrot	> 330	0,3	diamag.	[16c]
[RhJ(QAS)]	tiefrot	> 330	0,1	diamag.	[16c]
[PdCl(QAS)] (ClO ₄)	dunkel purpurrot	315–316	25,2	diamag.	[16d]
[PdJ(QP)] [BPh ₄]	purpurrot	257–260	18,7	diamag.	[16e]
[PtCl(QP)] [BPh ₄]	gelb	309–312	18,6	diamag.	[16e]
[PtJ(QAS)] [BPh ₄]	rot	278–279	20,7	diamag.	[16f]

[*] In Nitrobenzol bei 20 °C, Konzentration: 10⁻³ Mol/l.

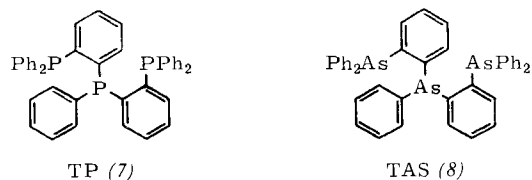
gilt, wurde auf folgende Weise gezeigt: Tertiäre Phosphor- oder Arsen-Verbindungen reagieren leicht mit Methyljodid unter Bildung einer quartären Verbindung (6a) [17].



Koordinierte tertiäre Phosphine und Arsine geben diese Reaktion nicht, sofern die Komplexe in Lösung nicht nennenswert dissoziiert sind. Um die Anwesenheit von nicht koordiniertem Phosphor(III) oder Arsen(III) zu prüfen, löst man den Komplex in Nitrobenzol und mißt die Änderung der Leitfähigkeit bei Zugabe von Methyljodid, denn bei der Bildung eines quartären Salzes erhöht sich die Zahl der Ionen in der Lösung.

Kein einziger Komplex vom Typ $[\text{M}^{n+}\text{X}(\text{Q})]^{(n-1)+}$ (X = Halogen; Q = QP oder QAS) reagierte mit Methyljodid. Dies beweist, daß sämtliche Donator-Atome des mehrzähligen Liganden mit dem Zentralatom koordiniert sind. Somit besitzen sämtliche Komplexe dieses Typs die Koordinationszahl fünf.

Weitere Anzeichen für die ungewöhnliche Natur dieser Komplexe ergeben sich aus ihrer Farbe, die sich von der Farbe von Komplexen mit ähnlichen Liganden, aber „normaler“ Koordinationszahl unterscheidet. Vergleicht man die Spektren der Komplexe von QP und QAS mit denen von Komplexen der beiden dreizähligen Liganden Bis-(o-diphenylphosphinophenyl)-phenylphosphin oder TP (7) und Bis-(o-diphenylarsinophenyl)-phenylarsin oder TAS (8), so findet man eine Rotver-



schiebung. Die zuletzt genannten Komplexe sind vom Typ $[\text{MJ}(\text{T})](\text{ClO}_4)$ (M = Pd, Pt; T = TAS oder TP) und besitzen eine vierfach koordinierte quadratische Ebene Struktur [14, 16d, 16f] (vgl. Abb. 2).

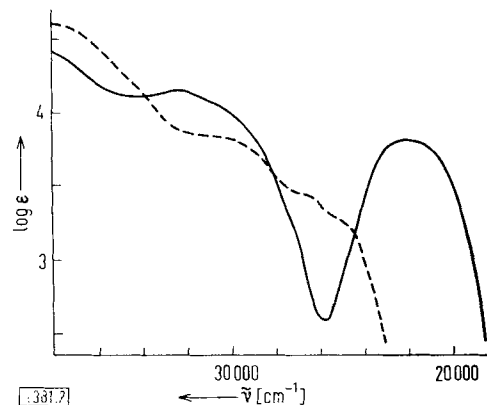


Abb. 2. Sichtbare und UV-Spektren von $[\text{PtJ}(\text{QAS})](\text{ClO}_4)$ (—) und $[\text{PtJ}(\text{TAS})](\text{ClO}_4)$ (---) in Methanol.

Die magnetischen Suszeptibilitäten der fünffach koordinierten Komplexe weisen gleichfalls einige unerwartete Besonderheiten auf. Sie zeigen zwei ungepaarte Elektronen im Eisen(II)-Komplex an, während die Komplexe dieses Ions gewöhnlich vier ungepaarte Elektronen besitzen oder aber diamagnetisch sind. Ein kleines magnetisches Moment beobachtet man auch in den Kobalt(II)-Komplexen; es entspricht einem ungepaarten Elektron, während man häufiger drei ungepaarte Elektronen findet (vgl. Tabelle 4).

Die fünf Liganden können um das zentrale Metallatom entweder als trigonale Bipyramide (9) oder als quadratische Pyramide (10) angeordnet sein.



Eine Röntgenstrukturuntersuchung von $[\text{PtJ}(\text{QAS})][\text{BPh}_4]$ zeigte, daß das Platin-Atom dieses Komplexes von den Liganden trigonal-bipyramidal (9) umgeben ist [18].

Spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß diese Geometrie (9) in Komplexen des Typs $[\text{M}^{n+}\text{X}(\text{Q})]^{(n-1)+}$ immer vorliegt. So ändert sich die Struktur der Absorptionsbanden in den sichtbaren und UV-Spektren der Platin-Komplexe nicht, wenn man den Arsen-Liganden durch das Phosphor-Analogon oder das Jodid-Ion

[18] G. A. Mair, H. M. Powell u. L. M. Venanzi, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 170.

[16a] J. G. Hartley u. L. M. Venanzi, unveröffentlicht.

[16b] G. Dyer, J. G. Hartley u. L. M. Venanzi, unveröffentlicht.

[16c] R. J. Mawby u. L. M. Venanzi: Essays in Coordination Chemistry. Experientia Supplement IX, Birkhäuser Verlag, Basel 1964, S. 240.

[16d] C. A. Savage u. L. M. Venanzi, J. chem. Soc. (London) 1962, 1548.

[16e] Vgl. [14].

[16f] J. A. Brewster, C. A. Savage u. L. M. Venanzi, J. chem. Soc. (London) 1961, 3699.

[17] F. G. Mann u. J. Watson, J. org. Chemistry 13, 502 (1948).

durch andere Anionen ersetzt, während sich die Lage der Absorptionsmaxima in der durch die Ligandenfeldtheorie vorhergesagten Weise verschiebt [14, 16f]. Ferner bewirkt der Ersatz des Platins durch andere Metallatome lediglich eine Bandenverschiebung, die gleichfalls den Vorhersagen der Ligandenfeldtheorie entspricht [16a] (vgl. Abb. 3).

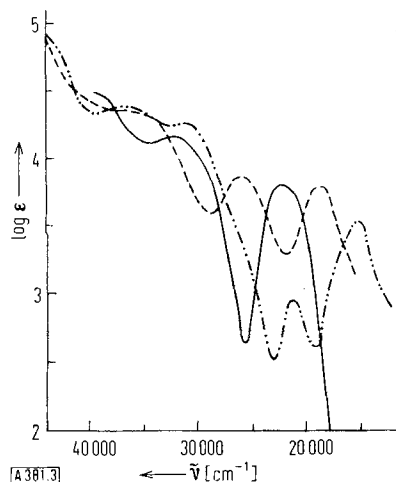


Abb. 3. Sichtbare und UV-Spektren von $[\text{Pt}(\text{QAS})](\text{ClO}_4)$ (—), $[\text{Pd}(\text{QAS})](\text{ClO}_4)$ (---) und $[\text{Ni}(\text{QAS})](\text{ClO}_4)$ (— · — ·) in Dichlormethan.

Auch die magnetischen Suszeptibilitäten der Komplexe lassen sich durch die Ligandenfeldtheorie deuten. Die Aufspaltung des d-Energieniveaus für trigonal-bipyramidale Felder haben *Ballhausen* und *Jørgensen* aus gruppentheoretischen Betrachtungen abgeleitet [19]; man kann den Effekt eines Feldes dieser Symmetrie aber auch auf eine mehr intuitive Weise verdeutlichen: Plaziert man ein Elektron nacheinander in jedes der fünf d-Orbitale, deren Ursprung im Zentrum einer trigonalen Bipyramide liegt (vgl. Abb. 4), so erkennt man, daß die auf das Elektron wirkenden elektrostatischen Abstoßungskräfte dreifacher Art sind:

1. stark, wenn sich das Elektron im d_{z^2} -Orbital befindet;
2. mittelstark, wenn sich das Elektron in den $d_{x^2-y^2}$ oder d_{xy} -Orbitalen befindet;
3. schwach, wenn sich das Elektron in den d_{xz} - oder d_{yz} -Orbitalen befindet.

Die Wechselwirkung zwischen dem Feld der Liganden und dem Elektron im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ist gleich der Wechselwirkung mit dem Elektron im d_{xy} -Orbital, und ferner ist die Wechselwirkung zwischen dem äußeren Feld und dem Elektron im d_{xz} -Orbital gleich der Wechselwirkung mit dem Elektron im d_{yz} -Orbital. (Allerdings läßt sich dieses Ergebnis aus den in Abbildung 4 gezeigten Diagrammen nicht direkt ablesen.) Demnach spaltet ein trigonal-bipyramidales Feld die fünffach entarteten d-Niveaus in drei Orbital-Gruppen. Die Gruppen mit höherer Energie sind diejenigen, bei denen die größeren Abstoßungskräfte herrschen, so daß sich für die Energien der d-Orbitale diese Reihenfolge ergibt:

$$d_{z^2} > d_{x^2-y^2} = d_{xy} > d_{xz} = d_{yz}$$

[19] C. J. Ballhausen u. C. K. Jørgensen, Kgl. danske Vidensk. Selsk. mat.-fysiske Medd. 29, Nr. 4 (1954).

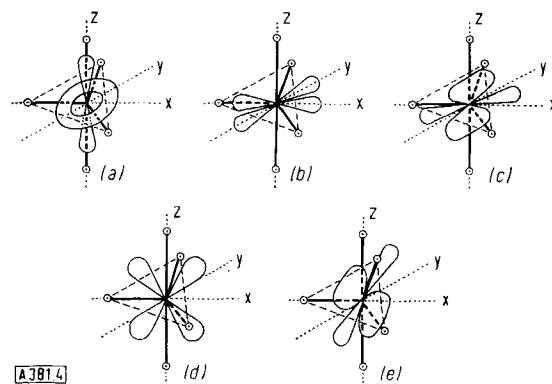


Abb. 4. Richtungseigenschaften der d-Orbitale bezüglich der Liganden in einem trigonal-bipyridalen Komplex: (a) d_{z^2} ; (b) $d_{x^2-y^2}$; (c) d_{xy} ; (d) d_{xz} ; (e) d_{yz} .

Zieht man für die drei Orbitalgruppen auch die Größe der Wechselwirkung in Betracht und nimmt man als Nullpunkt der Energieskala die Energie der Orbitale in einem sphärischen Feld an, so erhält man die in Abbildung 5 wiedergegebene d-Niveau-Aufspaltung.

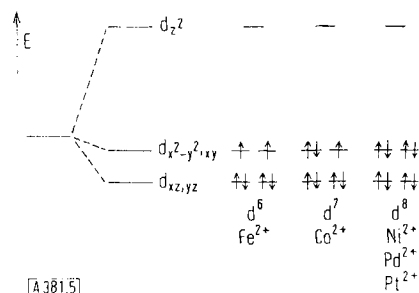
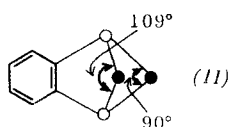


Abb. 5. Kristallfeldaufspaltung und Orbital-Besetzung in trigonal-bipyridalen Komplexen $[\text{MX}(\text{Q})]n^+$.

Diese Aufspaltung erklärt die magnetische Suszeptibilität der Komplexe: die Derivate der d^6 -Ionen haben zwei ungepaarte Elektronen, die der d^7 -Ionen ein ungepaartes Elektron, und die der d^8 -Ionen sind diamagnetisch.

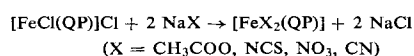
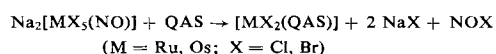
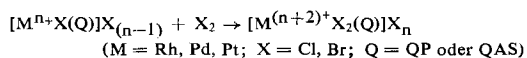
Das häufige Auftreten trigonal-bipyridaler Strukturen in den Komplexen des tetratertiären Phosphins QP (5) und des entsprechenden Arsins QAS (6) muß zum großen Teil auf den sterischen Erfordernissen dieser Liganden beruhen. Die Bindungen am zentralen Donatoratom sind nach der Koordinierung tetraedrisch angeordnet, so daß die Positionen der drei endständigen Donatoratome um eine Achse dreifacher Symmetrie liegen. Bei einem Metall-Ion geeigneter Größe könnte diese Anordnung der Donatoratome zu tetraedrischer Koordination um das zentrale Metallatom führen. Bei Komplexen zwischen QP oder QAS und Übergangsmetallen findet man indessen, daß die Donator-Donator-Abstände für die Bildung tetraedrischer Komplexe zu kurz und für die Bildung trigonal-bipyridaler Komplexe gerade richtig sind. Diese Geometrie bewahrt nicht nur die trigonale Symmetrie der drei endständigen Donatoratome, sondern sie erlaubt auch bei gegebenem Donator-Donator-Abstand eine größere Metall-Donator-Bindungslänge als die tetraedrische Geometrie, wie Formel (11) zeigt.



Zwar kennt man fünffach koordinierte Komplexe zahlreicher Übergangsmetalle, aber das tetratertiäre Phosphin QP und das entsprechende Arsin QAS ermöglichen erstmals die Darstellung und systematische Untersuchung einer Serie von Komplexen mit trigonal-bipyramidaler Struktur.

b) Komplexe mit der Koordinationszahl sechs

Die beiden vierzähligen Liganden QP und QAS können auch sechsfach koordinierte Komplexe bilden. Sie lassen sich häufig recht einfach darstellen:



Eine Auswahl der bisher dargestellten Verbindungen ist in Tabelle 5 wiedergegeben [20]. Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß zwei Anionen an das zentrale Metallatom gebunden sind, und da die Komplexe nicht mit

Tabelle 5. Farbe, Zersetzungspunkt (Zers.-P.), molare Leitfähigkeit (ΔM) und magnetisches Moment (μ_{eff}) von QP- und QAS-Komplexen der Koordinationszahl 6.

Komplex	Farbe	Zers.-P. [°C]	ΔM [*] [Ohm ⁻¹]	μ_{eff} . [B. M.]	Lit.
[ReCl ₂ (QAS)]	orange	278–279	1,3	0,83	[20a]
[Fe(SCN) ₂ (QP)]	rot	314–317	0	diamag.	[20b]
[Fe(NO) ₂ (QP)]	gelb	342–346	0	diamag.	[20b]
[RuCl ₂ (QAS)]	bläugelb	> 380	0	diamag.	[20c]
[Ru(NO) ₃ (QAS)]	gelb	355–360	0	diamag.	[20c]
[OsCl ₂ (QAS)]	bläugelb	> 380	0	diamag.	[20d]
[OsCl ₂ (QP)]	gelblich-weiß	> 380	0	diamag.	[20d]
[CoCl ₂ (QP)]Cl	rotbraun	296–301	18,3	diamag.	[20a]
[RhCl ₂ (QAS)](ClO ₄)	gelb	265–270	20,4	diamag.	[20e]
[RhJ ₂ (QAS)]J	orange	250–254	19,0	diamag.	[20e]
[PdCl ₂ (QAS)]Cl ₂	gelb	306–310	44,2	diamag.	[20d]
[PtCl ₂ (QAS)]Cl ₂	bläugelb	324–328	45,1	diamag.	[20d]

[*] In Nitrobenzol bei 20 °C, Konzentration: 10⁻³ Mol/l.

Methyljodid reagieren, müssen sie die Koordinationszahl sechs haben.

Wegen der relativ starren sterischen Anordnung innerhalb der Liganden war die Geometrie der Metall-Ligand-Bindungen in den sechsfach koordinierten Komplexen von Interesse. Die Röntgenstrukturuntersuchung des [RuBr₂(QAS)] ergab ein leicht verzerrtes Oktaeder von Donatoratomen um das Ruthenium-Atom [21] (vgl.

[20a] R. J. Mawby u. L. M. Venanzi, J. chem. Soc. (London) 1962, 4447.

[20b] J. G. Hartley u. L. M. Venanzi, unveröffentlicht.

[20c] J. G. Hartley u. L. M. Venanzi, J. chem. Soc. (London) 1962, 182.

[20d] Vgl. [14].

[20e] Vgl. [16c].

Abb. 6). Ein Vergleich der sichtbaren und Ultraviolett-Spektren von Komplexen des Typs [M⁽ⁿ⁺²⁾⁺X₂(Q)]X_n zeigt, daß sie alle die gleiche Struktur haben.

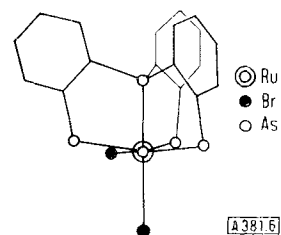
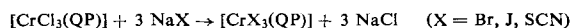
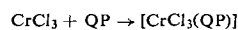


Abb. 6. Schematische Darstellung der Molekülgeometrie von [RuBr₂(QAS)].

Komplexe dieses Typs sind sehr oxydationsbeständig. Für die Derivate des Kobalt(III) und Rhodium(III) war dies zu erwarten. Daß es auch für die Komplexe des Ruthenium(II) und Osmium(II) gilt, überrascht etwas, da nach Nyholm und Mitarbeitern Verbindungen des Typs [MCl₂(DAS)], M = Ru, Os; DAS = o-Phenyl-bis-dimethylarsin (1), durch Chlor zu [MCl₂(DAS)]⁺ oxydiert werden [22a, b] und die Osmium-Verbindung zu [OsCl₂(DAS)]²⁺ weiteroxydiert werden kann [22b]. Noch überraschender ist die Beobachtung, daß [ReCl₂(QAS)] in Gegenwart eines Überschusses an Chlor bei Zimmertemperatur unverändert bleibt. Dies deutet darauf hin, daß die Stabilisierung niedriger Oxydationsstufen in diesen Komplexen eher kinetisch als thermodynamisch bedingt ist.

Die Chelatbildner QP und QAS reagieren nicht immer als vierzählige Liganden. Beispielsweise lassen sich vom Chrom(III) Komplexe des Typs [CrX₃(QP)] darstellen [23]:



Diese Komplexe sind in Nitrobenzol Nichtelektrolyte (vgl. Tabelle 6) und reagieren mit Methyljodid. Die Grenzleitfähigkeit nach der Quaternierung zeigt, daß nur drei Donatoratome des organischen Liganden mit dem Chromatom koordiniert sind.

Eine Bestätigung dafür ergibt sich, wenn man die sichtbaren und Ultraviolett-Spektren der Komplexe des

Tabelle 6. Farbe, Zersetzungspunkt (Zers.-P.) und molare Leitfähigkeit (ΔM) von Chrom(III)-Komplexen mit QP und TP [23].

Komplex	Farbe	Zers.-P. [°C]	ΔM [*] [Ohm ⁻¹]
[CrCl ₃ (QP)]	dunkelblau	350–375	1,22
[CrBr ₃ (QP)]	dunkelblau	> 400	1,35
[CrJ ₃ (QP)]	schwarz	> 400	1,82
[Cr(SCN) ₃ (QP)]	dunkelpurpur	> 400	1,64
[CrCl ₃ (TP)]	dunkelblau	360–370	1,13

[*] In Nitrobenzol bei 18 °C, Konzentration: 10⁻³ Mol/l.

[21] G. A. Mair, H. M. Powell u. L. M. Venanzi, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 170.

[22a] R. S. Nyholm u. G. J. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1958, 567.

[22b] R. S. Nyholm u. G. J. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1958, 572.

[23] D. C. Goodall u. L. M. Venanzi, unveröffentlicht.

vierzähligen Liganden QP mit denen des sehr ähnlichen dreizähligen Liganden TP (7) vergleicht. Die TP-Komplexe des Typs $[\text{CrX}_3(\text{TP})]$ sind in Nitrobenzol gleichfalls Nichtelektrolyte, reagieren aber nicht mit Methyljodid. Die Spektren der beiden Komplexreihen sind praktisch gleich (vgl. Abb. 7). Dies zeigt, daß der vierzählige Ligand QP in den Chrom(III)-Komplexen in der Tat als dreizähliger Ligand fungiert.

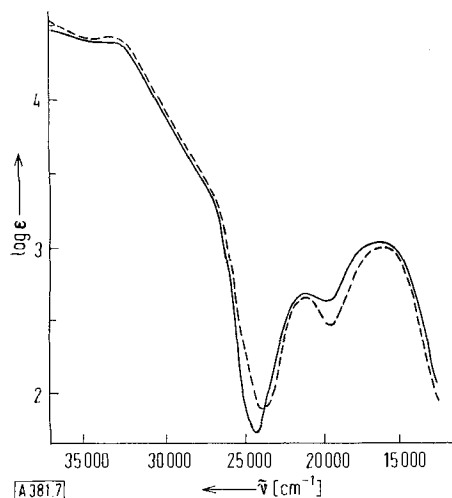


Abb. 7. Sichtbare und UV-Spektren von $[\text{CrCl}_3(\text{QP})]$ (—) und $[\text{CrCl}_3(\text{TP})]$ (---) in Dichlormethan.

Man kann dieses Verhalten erklären, wenn man die Energie einer Chrom-Halogen-Bindung mit der einer Chrom-Phosphor-Bindung vergleicht. Die erstere ist als starke Bindung bekannt, denn zum σ -Charakter kommt ein π -Bindungsbeitrag vom Typ $\text{M} \leftarrow \pi\text{-X}$ hinzu, während die Chrom-Phosphor-Bindung mäßig schwach sein sollte, denn Chrom(III) kann als d^3 -Ion keine starken π -Bindungen vom Typ $\text{M} \rightarrow \pi\text{-L}$ bilden.

c) Quecksilber(II)-Komplexe

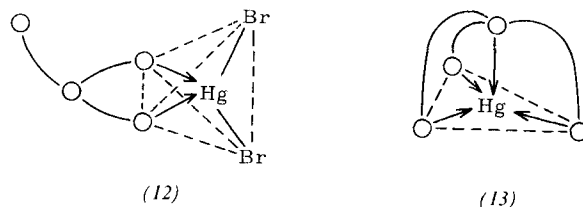
Quecksilber(II)-Komplexe des Typs $[\text{HgX}_2(\text{Q})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$; $\text{Q} = \text{QP}$ oder QAS) (vgl. Tabelle 7) lassen sich durch Umsetzung der Liganden mit Quecksilberhalogeniden darstellen [24]. Sie sind in Nitrobenzol Nichtelektrolyte und reagieren mit Methyljodid, enthalten also nichtkoordinierte tertiäre Phosphor- oder Arsenatome. Dieser Schluß wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse von $[\text{HgBr}_2(\text{QAS})]$ bestätigt, die zeigte,

Tabelle 7. Farbe, Zersetzungspunkt (Zers.-P.) und molare Leitfähigkeit (Δ_M) von Quecksilber(II)-Komplexen mit QP und QAS [24].

Komplex	Farbe	Zers.-P. [°C]	Δ_M [*] [Ohm ⁻¹]
$[\text{HgCl}_2(\text{QAS})]$	farblos	273–274	1,0
$[\text{HgCl}_2(\text{QP})]$	farblos	313–315	3,8
$[\text{HgBr}_2(\text{QAS})]$	farblos	255–258	1,7
$[\text{HgBr}_2(\text{QP})]$	farblos	279–282	4,1
$[\text{HgJ}_2(\text{QAS})]$	schwach blaßgelb	224–225	2,0
$[\text{HgJ}_2(\text{QP})]$	schwach blaßgelb	253–255	7,8
$[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{QAS})]$	farblos	238–240	1,5
$[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{QP})]$	farblos	214–215	3,9

[*] In Nitrobenzol bei 18 °C, Konzentration: 10^{-3} Mol/l.

[24] G. Dyer, D. C. Goodall u. L. M. Venanzi, unveröffentlicht.



daß QAS nur als zweizähliger Ligand fungiert, wobei zwei endständige Donatoratome die Bindung bilden (12) [25]. Vermutlich besitzen die Verbindungen der anderen Halogenide die gleiche Struktur.

Quecksilber(II), ein d^{10} -Ion, neigt zur Bildung von Komplexen der Koordinationszahl vier, denn eine Erhöhung der Koordinationszahl würde die Platzierung von Elektronen in nichtbindenden Orbitalen bedeuten. Diese Komplexe haben eine tetraedrische Bindungsanordnung [26]. Wie schon erwähnt, können die beiden vierzähligen Liganden mit Übergangsmetall-Ionen keine tetraedrischen Komplexe bilden, an denen alle vier Donatoratome beteiligt sind. Das Quecksilber(II)-Ion ist größer als die meisten anderen Übergangsmetall-Ionen; ein Komplex des Typs $[\text{Hg}(\text{Q})]^{2+}$ müßte daher, sofern er sich bilden würde, eine trigonal-pyramidale Konfiguration (13) am Quecksilber-Atom aufweisen.

Es überrascht infolgedessen nicht, daß diese Geometrie in Gegenwart stark koordinierender anionischer Liganden nicht bevorzugt ist.

Interessanterweise führt die Reaktion zwischen Quecksilber(II)-perchlorat und QP oder QAS zu Verbindungen des Typs $[\text{Hg}(\text{Q})](\text{ClO}_4)_2$, die in Nitrobenzol 1:2-Elektrolyte sind, nicht mit Methyljodid reagieren und ionisches Perchlorat enthalten, wie eine IR-spektroskopische Untersuchung zeigt [24]. Diese Verbindungen enthalten infolge der schwach koordinierenden Eigenschaften des Anions möglicherweise vierfach koordiniertes Quecksilber mit einer trigonal-pyramidalen Struktur (13).

d) Eisen(II)-Komplexe

Eisen(II) gibt mit QP Komplexe der Koordinationszahl fünf mit trigonal-bipyramidaler Struktur und zwei ungepaarten Elektronen (vgl. Tabelle 4) und außerdem diamagnetische Komplexe der Koordinationszahl sechs mit oktaedrischer Struktur (vgl. Tabelle 5).

Diese stereochemischen und magnetischen Unterschiede lassen sich ähnlich erklären wie die bei den Komplexen von d^8 -Ionen beobachteten Unterschiede. Nickel(II)-Komplexe sind gewöhnlich sechsfach koordiniert und besitzen zwei ungepaarte Elektronen, doch kennt man auch zahlreiche diamagnetische, vierfach koordinierte Verbindungen mit quadratisch-ebener Struktur. Man hat diese Unterschiede mit dem Einfluß einer Feldasymmetrie auf die Gesamtenergie des Komplexes in Zusammenhang gebracht. In Abbildung 8 ist diese Beziehung dargestellt [27]. Ein ähnliches Diagramm läßt sich für die trigonal-bipyramidalen Komplexe des Eisen(II) konstruieren. Die postulierte Verzerrung und ein qualitatives Energieniveau-Diagramm sind in Ab-

[25] R. H. B. Mais u. H. M. Powell, unveröffentlicht.

[26] A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry. University Press, Oxford 1962, S. 892.

[27] Vgl. [13], S. 63.

bildung 9 wiedergegeben. Wenn die Gesamtfeldstärke groß ist, befindet man sich rechts vom Schnittpunkt und erhält diamagnetische, oktaedrische Komplexe; ist die Gesamtfeldstärke jedoch klein, so befindet man sich links vom Schnittpunkt und erhält paramagnetische Komplexe.

Daraus erklärt sich auch der Diamagnetismus und die oktaedrische Struktur der QP- und QAS-Komplexe von Ruthenium(II), Osmium(II) sowie der anderen, höher geladenen d^6 -Ionen, denn die Kristallfeldaufspaltung nimmt zu, wenn die Ladung des Übergangsmetall-Ions größer wird, und wenn man von der ersten zur zweiten und dritten Übergangsmetallreihe geht. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man auch bei den bereits angeführten d^8 -Komplexen, von denen die Verbindungen des Palladium(II) und des Platin(II) fast ausschließlich quadratisch-eben gebaut sind.

4. Schluß

Liganden vom Typ des QP und des QAS bieten interessante Beispiele für das Zusammenwirken elektronischer und sterischer Faktoren bei der Festlegung der Koordinationszahl. Zwar begünstigen diese Liganden

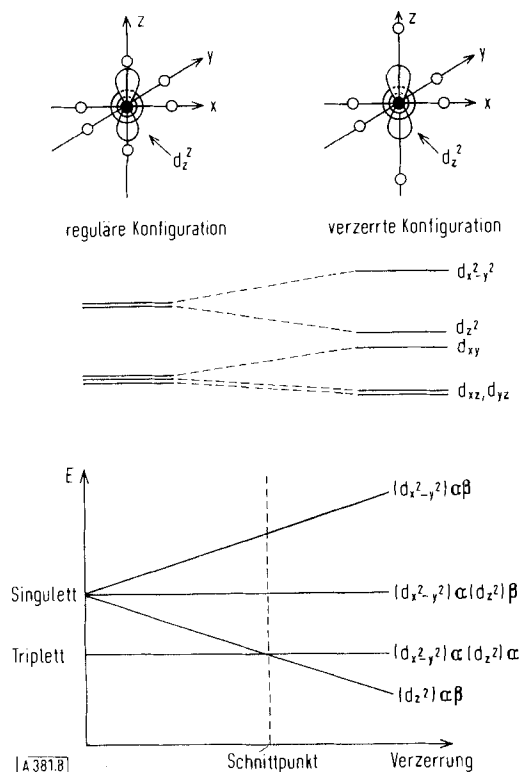


Abb. 8. Einfluß einer Verzerrung auf die Energieniveaus oktaedrischer Komplexe von d^8 -Metall-Ionen.

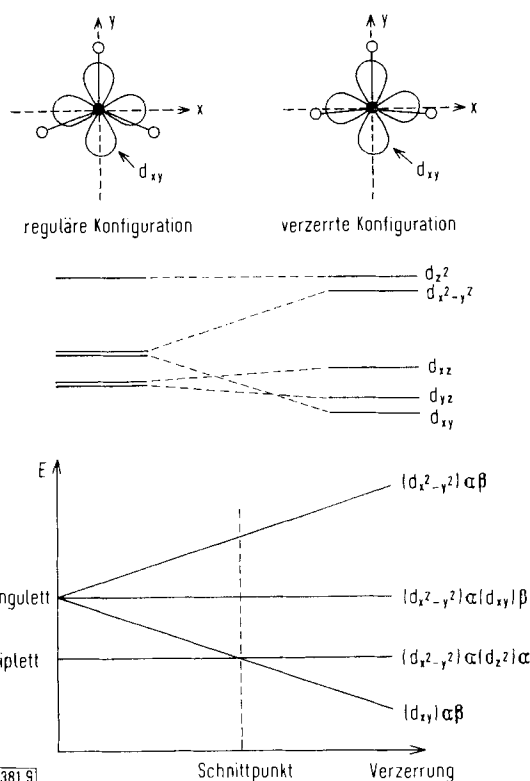


Abb. 9. Einfluß einer Verzerrung auf die Energieniveaus trigonal-bipyramidalen Komplexe von d^6 -Metall-Ionen.

die Bildung trigonal-bipyramidalen Komplexe, doch können Kristallfeld-Effekte Strukturen mit der Koordinationszahl sechs erzwingen.

Ferner haben unsere Untersuchungen einen weiteren Hinweis darauf ergeben, daß die Tendenz eines mehrzähligen Liganden, sich mit einem Metall-Atom oder -Ion unter Benutzung aller Donatoratome zu koordinieren, nicht so ausgeprägt ist, wie man gemeinhin annimmt.

Sehr interessant sollte ein Vergleich zwischen den komplexbildenden Eigenschaften von QP, QAS und ähnlichen stickstoff-haltigen Liganden sein. Man kennt mehrere Komplexe des $N(CH_2-CH_2-NH_2)_3$, doch besitzt von diesen offenbar keiner die Koordinationszahl fünf. Da auch der vierzählige Ligand $As(CH_2-CH_2-CH_2-AsMe_2)_3$ keine fünffach koordinierten Komplexe bildet, dürfte das häufige Auftreten der Koordinationszahl fünf in Komplexen von QP und QAS in erster Linie auf die große Starrheit dieser Liganden zurückzuführen sein.

Der Autor dankt seinen Mitarbeitern J. A. Brewster, G. Dyer, D. C. Goodall, J. G. Hartley, R. J. Mawby, S. A. J. Pratt und C. A. Savage.

Eingegangen am 21. Februar 1964 [A 381]

Übersetzt von Dr. G. Koch, Karlsruhe