

# ANGEWANDTE CHEMIE

86. Jahrgang 1974

Heft 1

Seite 1–56

## Die Aktivierung von molekularem Sauerstoff<sup>[\*\*]</sup>

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé<sup>[\*]</sup>

Molekularer Sauerstoff als Ligand in Übergangsmetallkomplexen ist für die Biochemie sowie die anorganische Chemie und die Organometallchemie von Interesse. In diesem Fortschrittsbericht werden mehrere Sauerstoffkomplexe sowie Kinetik und Mechanismus ihrer Bildung vorgestellt. Auf der Basis einer Molekülorbital-Beschreibung der Elektronenstruktur des Sauerstoffmoleküls und der Bindung in den Metall-Sauerstoff-Komplexen wird der Einfluß anderer Liganden auf die Aktivierung von  $O_2$  diskutiert. Außerdem wird auf die Reaktionen des koordinierten Sauerstoffs eingegangen.

### 1. Einleitung

Die Fixierung und Aktivierung von molekularem Sauerstoff an löslichen Übergangsmetallverbindungen ist Gegenstand regen Interesses. Nun ist allerdings das Sauerstoffmolekül selbst bereits eine relativ reaktive Einheit. Es bildet mit fast allen Elementen Verbindungen; als Folge davon enthält die Erdrinde etwa 50 Gew.-% gebundenen Sauerstoff. Was verstehen wir in diesem Zusammenhang dann eigentlich unter der „Aktivierung von molekularem Sauerstoff“?

Einen Anstoß liefert die Biochemie. Die Atmungspigmente sind imstande, Sauerstoffmoleküle aus der Atmosphäre zu fixieren, sie an den Reaktionsort zu transportieren und sie dort freizusetzen. In gewissem Sinne ist dies ein katalytischer Prozeß, da die natürlichen „Sauerstoffträger“ (z. B. Hämoglobin, Hämocyanine) während dieses Vorganges nicht irreversibel oxidiert werden, sondern ihre Aktivität beibehalten. Obwohl es als durchaus gesichert gilt, daß Übergangsmetalle (insbesondere Eisen) dabei eine wichtige Rolle spielen, ist über die

Struktur der beteiligten natürlichen Metallkomplexe, die Bindung des Sauerstoffs und den Valenzzustand des Metalls noch wenig bekannt. Die Untersuchung der Naturstoffe wird durch ihren makromolekularen Proteinanteil erschwert. Deshalb interessieren niedermolekulare Modellsubstanzen, die ein Übergangsmetallzentrum enthalten und zu reversibler Sauerstoffaufnahme befähigt sind.

Vermutlich ist in den natürlichen Systemen nicht nur die Reversibilität der Sauerstoffaufnahme, sondern insbesondere auch die Aktivierung des Sauerstoffmoleküls ein wichtiger Faktor. Offensichtlich vermag der Sauerstoff, ist er durch das Hämoglobin erst einmal an den Wirkungsort transportiert worden, mit Substratmolekülen zu reagieren. Es erhebt sich daher die Frage: Wird das  $O_2$ -Molekül auch in den synthetischen Sauerstoffkomplexen aktiviert, und kann der Chemiker diesen aktivierte Sauerstoff für wissenschaftlich oder technisch interessierende Oxidationsreaktionen ausnutzen? Die technischen Verfahren zur Oxidation von Olefinen basieren allgemein auf heterogener Katalyse. Ein besonders kritischer Punkt scheint ihre Selektivität zu sein<sup>[1]</sup>. Es wäre deshalb sicherlich ein lohnendes Ziel, an lösliche Übergangsmetallverbindungen fixierten Sauerstoff für die katalytische und spezifische Oxidation von Substraten wie Olefinen oder Aminen, die als Liganden in den Metall-Sauerstoff-Komplex eintreten könnten, zu benutzen. Einige Schritte in dieser Richtung sind bereits unternommen worden.

[\*] Dr. G. Henrici-Olivé und Prof. Dr. S. Olivé

Monsanto Research S. A.

CH-8050 Zürich (Schweiz), Eggbühlstraße 36

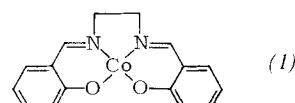
[\*\*] Teile dieses Fortschrittsberichts sind dem folgenden Buch entnommen, das voraussichtlich 1974 im Verlag Chemie, Weinheim, erscheinen wird: G. Henrici-Olivé und S. Olivé: *Homogeneous Catalysis with Transition Metal Complexes*.

## 2. Sauerstoff-Metall-Komplexe

Wir kennen eine große Zahl von Übergangsmetallkomplexen mit Sauerstoff als Ligand. Bereits 1852 berichtete *Fremy*<sup>[2]</sup>, daß „Ammoniak-kobalt-Salze“, insbesondere das Nitrat, Luftsauerstoff absorbieren und beim Lösen in Wasser wieder abgeben. Aber von dort war es ein langer Weg zu den wesentlich komplizierteren Kobalt(II)-Chelaten, die heute als geeignete Modellsubstanzen für natürliche Sauerstoffträgersysteme betrachtet werden. Kompetente Übersichten<sup>[3-8]</sup> beschreiben diesen Weg, von dem hier nur einige wesentliche Teile behandelt werden können.

### 2.1. Sauerstoff-Kobalt-Komplexe

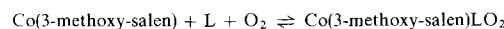
Bei weitem die meisten synthetischen Sauerstoffkomplexe enthalten Kobalt, und eines der am gründlichsten untersuchten Systeme ist der Chelatkomplex [2,2'-Äthylenbis(nitrilomethylidin)diphenolato]kobalt(II) (Co(salen)) (1) nebst seinen zahlreichen Derivaten.



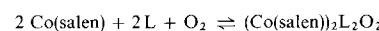
Frühe Untersuchungen konzentrierten sich auf die reversible Oxygenierung im festen Zustand<sup>[9]</sup>. Die Verbindung (1) ist streng planar und kristallisiert in einem Schichtgitter<sup>[1]</sup>. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt im Verhältnis  $\text{Co} : \text{O}_2 = 2 : 1$ ; man nimmt an, daß das  $\text{O}_2$ -Molekül zwischen zwei in verschiedenen Schichten befindlichen Kobaltatomen gebunden ist. Der Sauerstoff kann aus dem Komplex durch bloßes Erhitzen entfernt werden. Die Reversibilität ist erstaunlich: Bis zu 3000 Oxygenierungs-Desoxygenierungs-Zyklen wurden mit derselben Probe durchgeführt; nach 300 Zyklen betrug die verbliebene Aktivität noch 70%<sup>[10]</sup>, nach 3000 Zyklen noch 50%<sup>[11]</sup>. Es waren sogar Bestrebungen im Gange, auf der Grundlage des Co(salen)-Systems einen technischen Prozeß zur Gewinnung von Sauerstoff aus der Luft zu entwickeln<sup>[4, 10]</sup>; bis jetzt scheint dieser jedoch nicht mit dem Linde-Verfahren konkurrieren zu können.

Inzwischen wurde gefunden, daß Co(salen) und seine ringsubstituierten Derivate auch in Lösung reversible Sauerstoffaddukte bilden, und zwar in aprotischen, komplexierenden Solventien wie Dimethylformamid (DMF) oder Dimethylsulfoxid (DMSO) oder in nicht-komplexierenden Lösungsmitteln in Gegenwart starker Basen wie Pyridin oder DMF. In Abhängigkeit vom Chelatliganden, dem Solvens oder der zugesetzten Base sowie der Temperatur wurde die Bildung zweikerniger ( $\text{Co} : \text{O}_2 = 2$ ) oder einkerniger ( $\text{Co} : \text{O}_2 = 1$ ) Komplexe beobachtet<sup>[12-14]</sup>. Meist wurde das Verhältnis  $\text{Co} : \text{O}_2$  aus der Sauerstoffaufnahme ermittelt. Einige Addukte ließen sich jedoch auch in reiner Form isolieren, und dabei wurde gefunden, daß pro Co-Zentrum ein Lösungsmittel- (oder Basen-)Molekül aufgenommen wird. Die zugehörigen Oxygenierungsgleichgewichte können also z. B. folgendermaßen formuliert werden:

[\*] Es gibt andere kristalline Modifikationen, bei denen die Aktivität für die  $\text{O}_2$ -Aufnahme geringer ist oder fehlt.

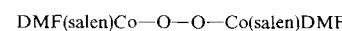


(Addukt isoliert mit  $\text{L} = \text{Pyridin}$ ) sowie



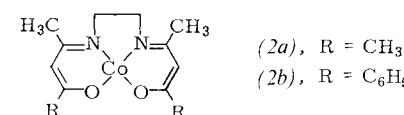
(Addukt isoliert mit  $\text{L} = \text{DMF}$  oder  $\text{DMSO}$ )<sup>[12]</sup>.

Die Röntgen-Strukturanalyse des zweikernigen Addukts mit DMF hat gezeigt, daß das Sauerstoffmolekül eine Brücke zwischen den beiden Kobaltzentren bildet:

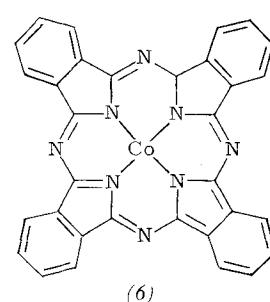
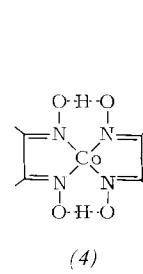
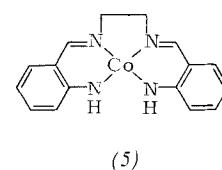
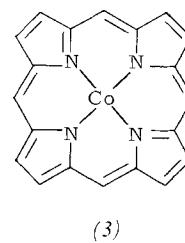


Die koordinierenden Liganden um das Kobaltatom bilden verzerrte Oktaeder. Die äquatorialen Positionen werden durch den vierzähligen salen-Liganden besetzt. Das DMF-Molekül ist über sein Sauerstoffatom in einer axialen Stellung gebunden, die andere axiale Position wird durch eines der Sauerstoffatome der  $\text{O}_2$ -Brücke eingenommen<sup>[15]</sup>.

Ein ähnliches Chelat, [4,4'-Äthylendinitrilo-di-2-pentanonato]kobalt(II) (Co(acacen)) (2a), bildet ebenfalls 1:1-Addukte in nichtwäßrigen Lösungsmitteln und in Gegenwart einer Base wie Pyridin oder DMF, jedoch nur bei  $T < 0^\circ$ <sup>[16]</sup>.

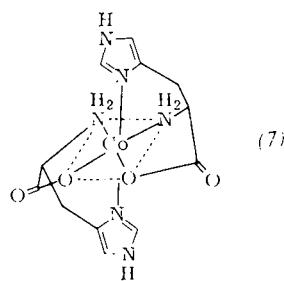


In den natürlichen Sauerstoffträgern ist das Metall von vier Stickstoffliganden umgeben, Eisen im Hämoglobin z. B. vom charakteristischen System aus vier Pyrrolringen (Porphyrin). Co-Porphyrine (3) fixieren in der Tat Sauerstoff ebenfalls reversibel<sup>[17]</sup>, und Bis(2,3-butandiondioximato)kobalt(II) (Co-baloxim) (4) tut dasselbe<sup>[18]</sup>. Der Chelatkomplex [2,2'-Äthylenbis(nitrilomethylidin)dianilido]kobalt(II) (Co(amben)) (5) ist jedoch trotz seiner strukturellen Ähnlichkeit mit Co(salen) nicht imstande, mit Sauerstoff zu reagieren<sup>[17]</sup>, und dasselbe gilt für Phthalocyanin-Co (6), obwohl hier in der unmittelbaren Umgebung des Metalls Ähnlichkeit mit den Porphyrinen

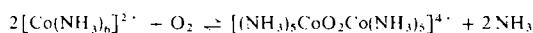


besteht<sup>[17, 19]</sup>. Diese wenigen Beispiele zeigen, daß die elektronischen Erfordernisse für die Fixierung von Sauerstoff ziemlich kritisch sind.

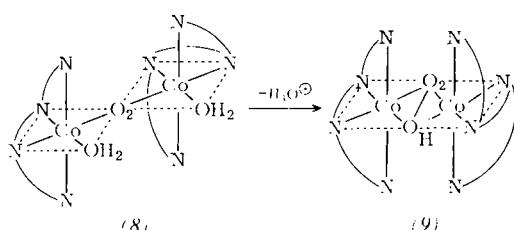
Bis(histidinato)kobalt(II) (7) unterscheidet sich von den bisher behandelten Kobaltverbindungen insofern, als keine freie Koordinationsstelle zur Verfügung steht. Nichtsdestoweniger bildet es in Wasser einen zweikernigen Komplex mit O<sub>2</sub>. Vermutlich verdrängt das O<sub>2</sub>-Molekül die Carboxylatgruppe eines Histidinliganden<sup>[20, 21]</sup>. Kobalt(II)-Komplexe mit anderen Aminosäuren und mit Dipeptiden können Sauerstoff ebenfalls reversibel aufnehmen<sup>[3, 4]</sup>.



Eine weitere wichtige Klasse von Kobaltkomplexen, die zur Fixierung molekularen Sauerstoffs befähigt sind, besteht aus dem Hexaminkobalt(II)-Ion und verwandten Verbindungen. Das [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Ion, geschichtlich das erste untersuchte Beispiel<sup>[2, 22]</sup>, wird in wäßrigem Ammoniak oxygeniert, wobei der Sauerstoff einen NII<sub>3</sub>-Liganden ersetzt. Es bildet sich ein brauner, zweikerniger Komplex mit O<sub>2</sub>-Brücke; bei Abnahme des Sauerstoffdruckes oder bei Zunahme der Ammoniakkonzentration wird der Komplex desoxygeniert<sup>[4]</sup>:

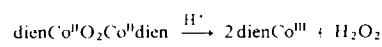


Chelatbildende aliphatische Amine wie Äthylendiamin (en), Diäthylentriamin (dien) oder Triäthylentetramin (trien) können Ammoniak als Liganden ersetzen<sup>[23]</sup>. Die oxygenierten Komplexe zeigen dann jedoch eine Tendenz zu Folgereaktionen, die von Farbänderungen begleitet werden und spektralphotometrisch verfolgt werden können<sup>[24]</sup>. Im Falle des vierzähnigen Liganden trien folgt der schnellen reversiblen Bildung des Komplexes (8) eine langsame irreversible Umwandlung zu einem Produkt, für das man die zweifach verbrückte Form (9) annimmt, die eine zusätzliche Brücken-OH-Gruppe enthält<sup>[24, 25]</sup>.



hält<sup>[24, 25]</sup>. Der Komplex (9) ist sehr stabil; nur beim Ansäuern zerfällt er in Co(II)-trien, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Über Anzeichen für das Auftreten zweifach verbrückter Komplexe mit anderen Stickstoffliganden wurde ebenfalls berichtet<sup>[26, 27]</sup>.

In anderen Fällen findet man anschließende Oxidation von Co<sup>II</sup> zu Co<sup>III</sup> unter Bildung von Wasserstoffperoxid, insbesondere, wenn dien als Ligand fungiert<sup>[26, 28]</sup>:

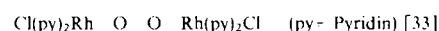


## 2.2. Sauerstoffkomplexe anderer Übergangsmetalle

Die Zahl der bisher beschriebenen Sauerstoffkomplexe anderer Übergangsmetalle ist relativ klein verglichen mit der der entsprechenden Kobaltkomplexe<sup>[7, 8]</sup>.

Nach der Entdeckung von *Vaska*<sup>[29]</sup>, daß der nach ihm benannte Komplex Ir(CO)(Cl)(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Benzollösung unter Bildung eines 1:1-Adduktes reversibel molekularen Sauerstoff aufnimmt, sind von einer Anzahl Autoren mehrere ähnliche Komplexe beschrieben worden<sup>[8]</sup>. Bis jetzt handelt es sich dabei ausschließlich um Komplexe von Metallen der VIII. Nebengruppe, besonders Ru, Os, Rh und Ir. Alle enthalten Triphenylphosphan oder verwandte Liganden [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PR<sub>2</sub>, As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Sb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> usw.]. Cl kann durch Br, J, OH, NO<sub>3</sub>, N<sub>3</sub>, CN, NCO oder NCS ersetzt werden; statt CO können die Komplexe NO enthalten, oder dieser neutrale Ligand kann fehlen. Andere verwandte Komplexe, die ebenfalls reversibel 1:1-Addukte ergeben, sind [Rh{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sup>[30]</sup> und Ru(Cl<sub>2</sub>)(As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>[31]</sup>.

Einige andere Übergangsmetallkomplexe bilden in irreversibler Reaktion relativ stabile Sauerstoffkomplexe; dies gilt z.B. für das Iridium-Analogon des obengenannten Rhodiumkomplexes<sup>[30]</sup>. Auch M(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit M = Ni(0), Pt(0) oder Pd(0) gibt irreversibel einkernige Sauerstoffkomplexe<sup>[32]</sup>. Außerdem wurde über einen zweikernigen Rhodiumkomplex mit O<sub>2</sub>-Brücke berichtet:



Man kann mit Sicherheit vorhersagen, daß die Liste der sauerstoff-fixierenden Übergangsmetallverbindungen (insbesondere mit Metallen der VIII. Nebengruppe) in Zukunft stark anwachsen wird. Derzeit scheint das Auffinden derartiger Komplexe noch mehr oder weniger dem Zufall überlassen zu sein; mit wachsender Kenntnis der Einflüsse, die Liganden auf Bindungseigenschaften ausüben, wird man aber wahrscheinlich abzuschätzen lernen, welche Umgebung ein bestimmtes Metall-Ion zu reversibler Sauerstoffaufnahme befähigen könnte.

## 2.3. Kinetik und Mechanismus der Sauerstoffaufnahme

Bis jetzt scheint alles dafür zu sprechen, daß zweikernige O<sub>2</sub>-verbrückte Komplexe in einem Zweistufenmechanismus gebildet werden<sup>[12, 13, 21]</sup>:



(Zur Vereinfachung der Formeln wurden die Liganden weggelassen)

Wilkins et al. sammelten am Beispiel von Kobalt(II)-Komplexen mit stickstoffhaltigen Liganden in wäßriger Lösung kinetische Beweise für diesen Mechanismus<sup>[21, 25, 26]</sup>. Obwohl in diesen Fällen die Bildung des einkernigen Zwischenproduktes nicht direkt beobachtet werden konnte, läßt sich die Geschwindigkeit der Sauerstoffsauhnahme doch am ehesten mit dem Auftreten eines solchen gemäß Gl. (1) vereinbaren. Die zweikernigen Brückenkomplexe weisen starke Absorptionsbanden im Bereich 350–420 nm auf. Ihre Bildung wurde durch Mischen sauerstoff-freier Lösungen der Kobalt(II)-Chelate mit sauerstoff-gesättigtem Wasser in einer Strömungsapparatur (stopped-flow-Prinzip) untersucht und anhand der Zunahme der optischen Dichte im genannten Bereich verfolgt. Durch einen im Vergleich zur Sauerstoffkonzentration großen Überschuß des Co-Komplexes wurden Bedingungen pseudo-erster Ordnung sowie vollständiger Verbrauch des molekularen Sauerstoffs sichergestellt (d. h. die Rückreaktionen waren vernachlässigbar). Über mehrere Halbwertszeiten verlief die Bildung des Brückenkomplexes nach der ersten Ordnung (empirische Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}$ ). Unter der Annahme stationären Zustandes für das einkernige Zwischenprodukt gilt das folgende Geschwindigkeitsgesetz für den durch Gl. (1) und (2) gegebenen Mechanismus:

$$\frac{d[\text{CoO}_2\text{Co}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{Co}]^2 [\text{O}_2]}{k_1 + k_2 [\text{Co}]} - k_{\text{obs}} [\text{O}_2] \quad (3)$$

Diese Gleichung zeigt, daß der angenommene Mechanismus eine nicht-lineare Abhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}$  von der Konzentration des Ausgangs-Kobalt(II)-Komplexes erfordert. Eine Umformung von Gl. (3) ergibt:

$$\frac{[\text{Co}]}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_1}{k_1 k_2 [\text{Co}]} \quad (4)$$

Tatsächlich resultierte beim Auftragen von  $[\text{Co}]/k_{\text{obs}}$  gegen  $1/[\text{Co}]$  eine Gerade, wodurch der Zweistufenmechanismus gestützt ist.

In nicht-wäßrigen Lösungsmitteln wurden einkernige Komplexe beobachtet und in einigen Fällen sogar isoliert (vgl. Abschnitt 2.1 und 2.2). Das Überwiegen des ein- oder des zweikernigen Komplexes scheint durch die relativen Werte der betreffenden Geschwindigkeitskonstanten bestimmt zu werden, in einigen Fällen auch durch die unterschiedlichen Löslichkeiten der beiden Spezies (z. B. würde Schwerlöslichkeit des zweikernigen Komplexes beide Gleichgewichte in Gl. (1) und (2) nach rechts verschieben).

In Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff wurden Anzeichen für ein drittes Gleichgewicht gefunden<sup>[13]</sup>:



Es wurde postuliert, daß die nach Gl. (1) und (5) entstehenden 1:1-Spezies eine unterschiedliche Elektronenverteilung zeigen sollten (formuliert als  $\text{Co}^{III}\text{O}-\text{O}$  bzw.  $\text{Co}^{II}\text{O}_2$ ) und daß die stabilen 1:1-Komplexe jeweils nach Gl. (5) gebildet würden. Zur Klärung sind offenbar weitere Arbeiten notwendig (vgl. auch Abschnitt 3).

### 3. Die Bindung des Sauerstoffs an das Metall

#### 3.1. Die Elektronenstruktur des Sauerstoffmoleküls

Abbildung 1 zeigt das MO-Energieniveaudiagramm eines Moleküls aus zwei gleichen Atomen, wobei die symmetrie-erlaubte Wechselwirkung zwischen den  $\sigma_s$ - und  $\sigma_p$ -Orbitalen berücksichtigt ist (siehe z. B. <sup>[13, 14]</sup>). Das Sauerstoffatom hat die Elektronenkonfiguration  $s^2 p^4$ ; demnach müssen zwölf Elektronen in diesem Schema untergebracht werden, was zur Konfiguration  $(2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2 (1\pi_g)^2$  führt. Da das  $1\pi_g$ -Niveau entartet ist, besetzt jedes der beiden Orbitale eines der beiden Orbitale, d. h. das freie Sauerstoffmolekül weist zwei ungepaarte Elektronen auf und ist deshalb paramagnetisch. Die beiden ungepaarten Elektronen verleihen dem Molekül im Grundzustand den Charakter eines Biradikals. Demzufolge bevorzugt  $\text{O}_2$  Radikale und paramagnetische Metall-Ionen als Reaktionspartner.

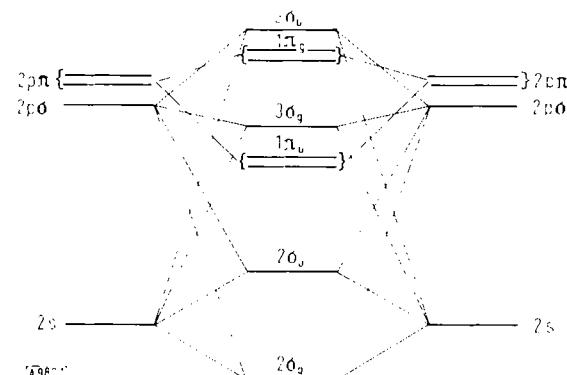


Abb. 1. MO-Energieniveaudiagramm eines Moleküls aus zwei gleichen Atomen der ersten kurzen Periode mit  $\sigma_s$ - $\sigma_p$ -Wechselwirkung.

Das MO-Diagramm in Abbildung 1 gilt für ein freies Sauerstoffmolekül. Für  $\text{O}_2$  im Einflußbereich des elektrischen Feldes eines Übergangsmetall-Ions, in einem Komplex, kann die Situation etwas anders sein. Griffith<sup>[13, 15]</sup> hat als erster postuliert, daß unter diesem Einfluß die Entartung des  $1\pi_g$ -Niveaus aufgehoben sein könnte und daß in manchen Fällen die Energiedifferenz zwischen den beiden Orbitalen größer als die Paarungsenergie werden kann; d. h. die beiden Elektronen sind dann unter Spinpaarung im stärker stabilisierten der beiden Orbitale lokalisiert (Abb. 2).

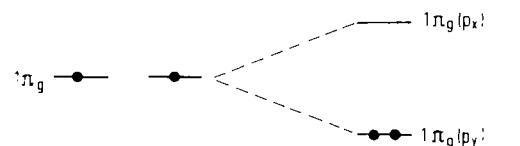


Abb. 2. Einfluß eines Ligandenfeldes auf die Elektronenverteilung im Sauerstoffmolekül.

Griffith hat ebenfalls darauf hingewiesen, daß das Sauerstoffmolekül in dieser Situation eine Elektronenkonfiguration hat, die mit der von Äthylen im Grundzustand vergleichbar ist. Wir dürfen daher die Elektronenverteilung als trigonale  $\text{sp}^2$ -

Hybridisierung an den beiden Sauerstoffatomen ansehen. Jedes Sauerstoffatom verwendet eines der  $sp^2$ -Hybridorbitale für die gemeinsame  $\sigma$ -Bindung; die beiden andern Hybridorbitale sind jeweils doppelt besetzt. Mit andern Worten: Sie bilden einen Satz von vier „lone pair“-Orbitalen ( $n_o$ ), die ebenso orientiert sind wie die vier Wasserstoffatome im Äthylen (siehe Abb. 3). In der Sprache der MO-Theorie heißt dies, daß die vier  $n_o$ -Orbitale Linearkombinationen von  $2\sigma_u$ ,  $3\sigma_g$ ,  $1\pi_u(p_y)$  und  $1\pi_g(p_z)$  darstellen und so orientiert sind, daß die interorbitale elektronische Wechselwirkung minimal ist, während  $2\sigma_g$  für die  $\sigma$ -Bindung verantwortlich ist. Es ist auch eine  $\pi$ -Bindung im Molekül vorhanden,  $1\pi_u(p_z)$ ; das niedrigste, unbesetzte, antibindende Orbital ist  $1\pi_g(p_z)$ .

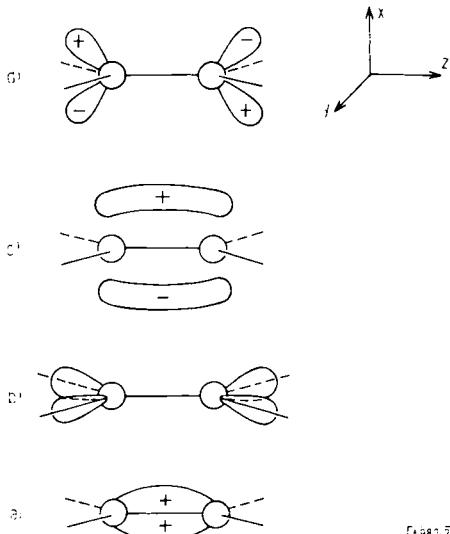


Abbildung 3. Die Molekülorbitale des Sauerstoffmoleküls in seinem „Valenzzustand“. a)  $\sigma$ -bindendes MO; b)  $sp^2$ -„lone pair“-Orbital ( $n_o$ ); c)  $\pi$ -bindendes MO,  $1\pi_u(p_z)$ ; d)  $\pi^*$ -antibindendes MO,  $1\pi_g(p_z)$  (nach [35]).

### 3.2. Struktur und Bindung der Komplexe

Röntgen-Strukturanalyse, optische Spektroskopie, magnetische Messungen und theoretische MO-Betrachtungen haben einiges Licht auf die Bindungsverhältnisse in Metall-Sauerstoff-Komplexen geworfen.

Zunächst seien die einkernigen Komplexe betrachtet, die durch Wechselwirkung von Sauerstoff mit den Kobalt(II)-Verbindungen Schiffsscher Basen wie  $\text{Co}(\text{salen})$  (1) oder  $\text{Co}(\text{acacen})$  (2a) entstehen. Die nicht-oxygenierten Ausgangsmaterialien sind paramagnetisch und weisen ein ungepaartes Elektron pro Co-Zentrum auf (low spin-d<sup>7</sup>-Konfiguration)<sup>[36]</sup>. Wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, ist für die Oxygenierung dieser Verbindungen in Lösung ein stark koordinierender axialer Ligand erforderlich. Die Funktion des axialen Liganden wird deutlich, wenn man die Energieniveaus der d-Orbitale von Kobalt in verschiedener Umgebung betrachtet (siehe Abb. 4). Im quadratisch-planaren Ausgangsmaterial sind  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{z^2}$  die stabilsten Orbitale; das ungepaarte Elektron befindet sich im  $d_{xy}$ -Orbital und steht dort nicht für ein sich annäherndes  $\text{O}_2$ -Molekül zur Verfügung. (Die x- und die y-Achse liegen in der durch das Kobalt und die Schiffsche Base bestimmten Ebene.) Ein starker axialer fünfter Ligand bewirkt eine quadratisch-pyramidalen Anordnung; er hebt das  $d_{z^2}$ -Orbital über das  $d_{xy}$ -Niveau, was zur Elektronenkonfiguration  $(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{xy})^2(d_{z^2})^1$  führt<sup>[37]</sup>.

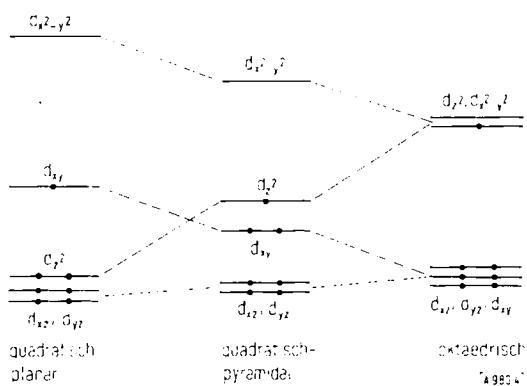


Abbildung 4. Energieniveaus der d-Orbitale von Kobalt in verschiedenen Umgebungen.

Diese letztere Konfiguration scheint eine notwendige Voraussetzung für die Oxygenierung zu sein<sup>[36, 38]</sup>. Gestützt wird diese Ansicht durch EPR-Studien. In Gegenwart einer Lewis-Base, z. B. Pyridin, haben  $\text{Co}(\text{acacen})$  und verwandte Verbindungen ähnliche EPR-Signale. Abbildung 5 zeigt das Spektrum von  $\text{Co}(\text{acacen})\text{py}$  in eingefrorener Toluollösung bei 77 K<sup>[36]</sup>. Es offenbart Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem  $^{59}\text{Co}$ -Kern ( $I = 7/2$ ) und mit dem  $^{14}\text{N}$ -Kern des Pyridinliganden ( $I = 1$ ). Das Signal läßt sich am ehesten unter der Annahme interpretieren, daß das ungepaarte Elektron dem  $3d_{z^2}$ -Orbital zuzuordnen ist<sup>[36, 38]</sup>. In Abwesenheit einer solchen Base (keine Oxygenierung!) wird ein anderes EPR-Spektrum beobachtet, das sich mit der Konfiguration  $(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{z^2})^2(d_{xy})^1$  vereinbaren läßt<sup>[38]</sup>.

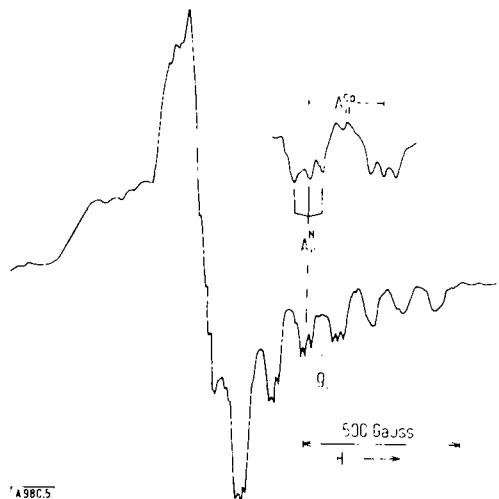


Abbildung 5. EPR-Spektrum von  $\text{Co}(\text{acacen})\text{py}$  in gefrorener Toluollösung bei 77 K (nach [36]).

Nach der Oxygenierung besitzen die Komplexe ebenfalls ein ungepaartes Elektron pro Co-Zentrum<sup>[16, 36]</sup>. Da  $\text{Co}^{II}$  ein und gasförmiger  $\text{O}_2$  zwei ungepaarte Elektronen aufweisen, muß Spinpaarung eingetreten sein. Die beste Erklärung hierfür scheint in der Annahme zu liegen, daß im Zuge der Koordinierung die Symmetrie des Sauerstoffmoleküls soweit herabgesetzt wird, daß die sonst entarteten antibindenden  $1\pi_g$ -Orbitale aufgespalten und die beiden antibindenden Elektronen gezwungen werden, das stabileren der entstehenden beiden Orbitale zu besetzen<sup>[35, 36]</sup> (vgl. Abb. 2).

Das EPR-Spektrum des oxygenierten Komplexes (Abbildung 6) zeigt an, daß das ungepaarte Elektron am Co-Kern nur eine

geringe Spindichte aufweist ( $a_{Co} \approx 10$  Gauß, verglichen mit 80–100 Gauß bei den nicht-oxygenierten Ausgangsverbindungen, Abb. 5). Man darf schließen, daß das ungepaarte Elektron über den Sauerstoffliganden delokalisiert ist und diesen einem Superoxid-Ion ähnlich macht. Dies würde bedeuten, daß sich der Komplex der Formulierung  $Co^{III}(O_2^-)$  annähert. Die Tatsache, daß das ungepaarte Elektron am Co-Kern eine bestimmte Spindichte hat, zeigt jedoch klar, daß die Zuordnung ganzer Oxidationszahlen bei dieser Bindungsart bedeutungslos ist. Die Situation wird besser durch die Aussage beschrieben, daß das ungepaarte Elektron sich in einem Molekülorbital bewegt, welches aus einem 3d-Atomorbital des Kobalts und dem leeren antibindenden  $\pi$ -Orbital des  $O_2$  entstanden ist:

$$\Psi = c_1 3d_{Co} + c_2 1\pi_g(p_x) \text{ mit } c_2 > c_1 \quad (6)$$

Die Röntgen-Strukturanalyse eines verwandten einkernigen Kobalt-Sauerstoff-Komplexes,  $Co(bzacen)pyO_2$  [ $Co(bzacen) = (2b)$ , py = Pyridin], liefert sowohl mit den obigen Betrachtungen übereinstimmende als auch zusätzliche Informationen. Abbildung 7 zeigt eine perspektivische Ansicht des Komplexes<sup>[39]</sup>. Das Kobalt ist an nur eines der Sauerstoffatome des  $O_2$ -Liganden gebunden. Die Koordination um das Kobalt ist annähernd oktaedrisch, die vier Ligandenatome der Schiffsschen Base sind koplanar mit dem Metallatom. Der Bindungswinkel  $Co—O—O$  beträgt  $126^\circ$ , und der  $O—O$ -Abstand von  $1.26 \text{ \AA}$  entspricht in der Tat etwa dem in einem Superoxid-Anion gefundenen (vgl. Tabelle 1).

Die gleiche Anordnung wurde auch für  $Co(acacen)pyO_2$  [ $Co(acacen) = (2a)$ ] gefunden<sup>[40]</sup>. Die gewinkelte  $Co—O—O$ -Bindung verdient einige weitere Bemerkungen. Die Molekülor-

Tabelle 1. Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungsabstände.

| Verbindung                         | Typ                                    | Struktur              | O—O<br>[Å] | Lit. |
|------------------------------------|--|-----------------------|------------|------|
| $O_2$                              | freies Molekül                         | $O=O$                 | 1.2074     | [41] |
| $KO_2$                             | Superoxid                              | $O_2^-$               | 1.28       | [41] |
| $H_2O_2$                           | Peroxid                                | $O_2^{2-}$            | 1.49       | [42] |
| $Co(bzacen)pyO_2$ [a]              | $O_2$ -Komplex,<br>reversibel          | $Co—O—O$              | 1.26       | [39] |
| $[(NH_3)_5Co—O—O—Co(NH_3)_5]^{4+}$ | $\mu$ -Peroxo-<br>Komplex              | $Co—O$<br>↓<br>$O—Co$ | 1.65       | [43] |
| $[(NH_3)_4Co—O—O—Co(NH_3)_5]^{5+}$ | $\mu$ -Peroxo-<br>Komplex,<br>oxidiert | $Co—O$<br>↓<br>$O—Co$ | 1.31       | [44] |
| $(O_2)Ir(Cl)(CO)(P(C_6H_5)_3)_2$   | $O_2$ -Komplex,<br>reversibel          | $Ir—O$<br>↓<br>$O$    | 1.30       | [45] |
| $(O_2)Ir(J)(CO)(P(C_6H_5)_3)_2$    | $O_2$ -Komplex,<br>irreversibel        | $Ir—O$<br>↓<br>$O$    | 1.51       | [30] |

[a] Vgl. Abb. 7.

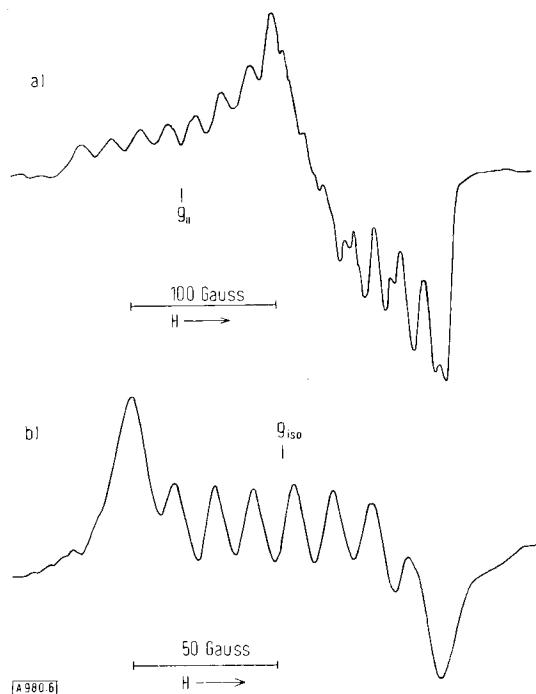


Abb. 6. EPR-Spektren von  $Co(acacen)pyO_2$ ; a) gefrorene Toluollösung bei  $77^\circ\text{K}$ ; b) flüssige Toluollösung bei  $215^\circ\text{K}$  (nach [36]).

bitale von  $O_2$  in seinem „Valenzzustand“, d. h. mit seinen beiden unter dem Einfluß der Umgebung gepaarten antibindenden  $\pi$ -Elektronen, sind in Abbildung 3 gezeigt worden. Anhand dieses Bildes ergeben sich zwei Möglichkeiten für

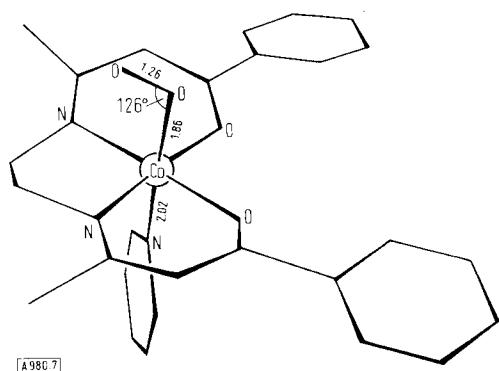


Abb. 7. Perspektivische Darstellung des einkernigen Sauerstoffkomplexes  $Co(bzacen)pyO_2$  (nach [39]).

die Koordinierung: Bei der einen [(10)] liegt das Metall entlang der „lone pair“-Richtung mit einem Metall-O—O-Winkel von annähernd  $120^\circ$ , bei der anderen [(11)] liegt

das Metall auf der  $y$ -Achse des  $O_2$ -Moleküls<sup>[\*]</sup> und bildet eine koordinative Doppelbindung aus, vergleichbar der Bindung zwischen Übergangsmetallen und Olefinen ( $M = \text{Metall}$ ).



Offensichtlich gehören die bisher diskutierten Kobaltkomplexe dem ersten Typ an. (Andere Metalle bilden Bindungen des zweiten Typs aus, s. u.) Sowie das Sauerstoffmolekül als sechster Ligand das Übergangsmetall erreicht hat, entspricht die d-Orbital-Aufspaltung derjenigen eines oktaedrischen Komplexes (vgl. Abb. 4, rechts). Es bildet sich eine koordinative  $\sigma$ -Bindung zwischen einem der einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs und dem  $d_{z^2}$ -Orbital des Kobalts, und überdies existiert ein beachtlicher Rückbindungsanteil von einem besetzten Kobalt-d-Orbital ( $t_{2g}$ ) in das antibindende leere  $1\pi_g(p_z)$  des Sauerstoffmoleküls. Diese Rückbindung schwächt die  $O-O$ -Bindung, wie der Bindungsabstand von  $1.26 \text{ \AA}$  beweist (vgl. Tabelle 1).

Die zweikernigen Kobalt-Sauerstoff-Komplexe  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$  und  $\text{L}(\text{Co}(\text{salen}))-\text{O}-\text{O}-(\text{Co}(\text{salen}))\text{L}$  ( $\text{L} = \text{Dimethylformamid}$ ) wurden ebenfalls röntgenstrukturanalytisch untersucht. Sie besitzen gewinkelte  $\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}$ -Bindungen mit  $\text{Co}-\text{O}-\text{O}$ -Bindungswinkeln von  $112^\circ$ <sup>[43]</sup> bzw.  $120.4^\circ$ <sup>[15]</sup> (siehe Abb. 8).

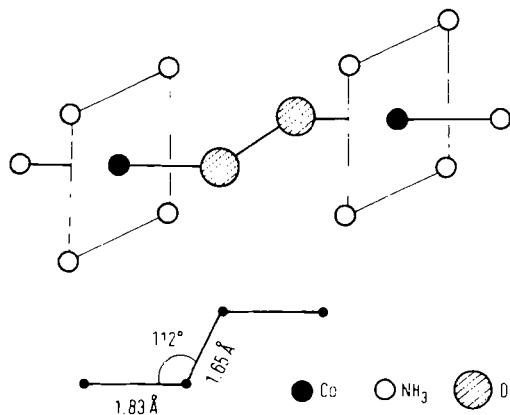


Abb. 8. Die Struktur von  $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}(\text{SCN})_4$  (nach [43]).

Interessanterweise sind diese zweikernigen Kobalt-Sauerstoff-Komplexe diamagnetisch, während die Stammverbindungen, z. B.  $[(\text{NH}_3)_6\text{Co}]^{2+}$  oder  $\text{Co}(\text{II})$ -salen, Paramagnetismus aufweisen (low spin  $d^7$ , ein ungepaartes Elektron). Unter der erneuten Annahme, daß die ungepaarten Elektronen des freien Sauerstoffmoleküls unter dem Einfluß der benachbarten Kobaltatome in einem der  $1\pi_g$ -Orbitale gepaart sind, impliziert der Diamagnetismus der Komplexe, daß die ungepaarten Elektronen der beiden Kobaltzentren nunmehr in einem die  $\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}$ -Einheit umschließenden Vierzentren-MO gepaart sind. Diese Hypothese findet experimentelle Bekräftigung durch die EPR-Spektroskopie: Der Komplex  $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$  kann leicht zu

[\*] Die Koordinatensysteme für das Sauerstoffmolekül und das Übergangsmetallzentrum sind voneinander unabhängig.

$[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  oxidiert werden. Letzterer ist paramagnetisch (ein ungepaartes Elektron) und liefert ein aus 15 Linien bestehendes EPR-Signal<sup>[46]</sup>, welches die Wechselwirkung des Elektrons mit zwei gleichen Co-Kernen zeigt ( $^{59}\text{CO}; I = 7/2$ ). Ähnliche EPR-Spektren wurden bei anderen oxidierten sauerstoff-verbrückten Co-Komplexen gefunden<sup>[18, 47, 48]</sup>. Ein besonders gut aufgelöstes Signal wurde nach Oxidation des zweikernigen Sauerstoffkomplexes von Bis(histidinato)kobalt(II) (7) mit  $\text{Ce}^{4+}$  beobachtet (siehe Abb. 9).

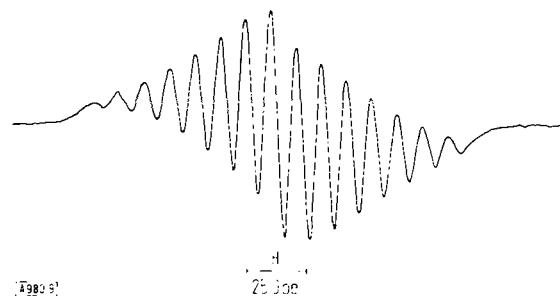


Abb. 9. EPR-Spektrum des zweikernigen oxidierten Sauerstoffkomplexes von Bis(histidinato)kobalt(II) (7) (nach [48]).

Diese Spektren zeigen, daß sich das ungepaarte Elektron in der Tat in einem beide Kobaltkerne symmetrisch einschließenden Molekülorbital bewegt. Ein Vorschlag für das Vierzentren-MO ist in Abbildung 10 angegeben. Die vier Zentren werden durch eine  $\pi$ -Bindung zwischen dem leeren antibindenden  $\pi$ -Orbital des Sauerstoffs,  $1\pi_g(p_z)$ , und zwei besetzten  $t_{2g}$ -Orbitalen der beiden Kobaltatome zusammengehalten. Dieser Bindungstyp überträgt Spindichte in das antibindende  $\pi$ -Orbital des Sauerstoffmoleküls und schwächt auf diese Weise die Bindung. Aus der relativ kleinen EPR-Kopplungskonstanten,  $a_{\text{Co}} \approx 12$  Gauß, läßt sich schließen, daß das Vierzentren-MO weitgehend auf dem  $\text{O}-\text{O}$ -Teil des Komplexes lokalisiert ist. Dies steht im Einklang mit dem in einem oxidierten Komplex gefundenen  $\text{O}-\text{O}$ -Bindungsabstand (siehe Tabelle 1), der dem des Superoxid-Ions  $\text{O}_2^{\cdot-}$  ähnelt.

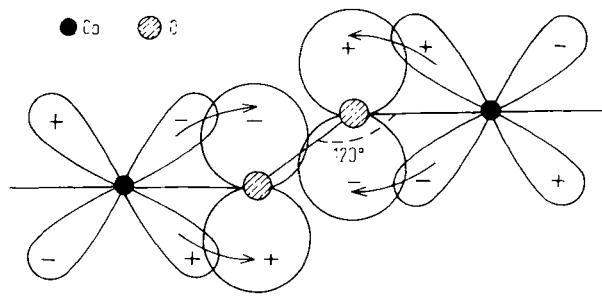


Abb. 10. Vierzentren-Molekülorbital in  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$  und ähnlichen Komplexen (nach [4]).

Die gewinkelte  $\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}$ -Bindung weist ferner darauf hin, daß zwischen einem  $n_{\text{d}}$ -Orbital jedes Sauerstoffatoms und leeren  $d(\text{e}_g)$ -Orbitalen der Metallatome auf beiden Seiten  $\sigma$ -Wechselwirkung besteht.

Bei den ursprünglichen, diamagnetischen Komplexen wie  $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$  darf angenommen werden, daß sich im erwähnten Vierzentren-Orbital zwei Elektronen befinden, wodurch der  $\text{O}-\text{O}$ -Teil einem Peroxid-Ion,  $\text{O}_2^{2-}$ , ähnelt.

lich wird. Demgemäß ist der O—O-Bindungsabstand groß, sogar etwas größer als in einem Peroxid (siehe Tabelle 1).

Obwohl die zweikernigen Kobalt-Sauerstoff-Komplexe häufig als  $\mu$ -Superoxo- und  $\mu$ -Peroxo-Kobalt(III)-Komplexe bezeichnet werden, sollte man bedenken, daß die Zuordnung ganzer Oxidationszahlen nicht korrekt ist (EPR-Befunde). Es wurde vorgeschlagen<sup>[7]</sup>, den Begriff Metall-Sauerstoff-Komplex für alle einschlägigen Verbindungen mit einer komplexgebundenen  $O_2$ -Einheit zu verwenden, wie es analog ja auch bei Metall-Stickstoff-Komplexen üblich ist.

Im Sauerstoffkomplex von *Vaska*,  $Ir(Cl)(CO)(P(C_6H_5)_3)_2O_2$  (siehe Abschnitt 2.2), sowie in einigen verwandten Komplexen des Iridiums und Rhodiums ist das Sauerstoffmolekül symmetrisch gebunden. Röntgen-Untersuchungen<sup>[30, 45, 49, 50]</sup> haben gleiche Abstände zwischen dem Metall und jedem der beiden Sauerstoffatome erwiesen; die Anordnung der Liganden ist trigonal-bipyramidal, wobei die Phosphane die axialen Positionen einnehmen (siehe Abb. 11). Die symmetrische Lage beider Sauerstoffatome deutet auf den Bindungstyp (11) hin, der dem Dewar-Chatt-Modell für die Metall-Olefin-Bindung entspricht<sup>[51, 52]</sup>. Zwischen dem gefüllten, bindenden  $\pi$ -Orbital des Sauerstoffs und einem leeren d-Orbital des Metalls wird eine  $\sigma$ -Bindung ausgebildet. Der resultierende Dipol wird durch Rückbindung von einem gefüllten d-Orbital in das antibindende  $1\pi_g$ -Orbital des Sauerstoffs kompensiert.

Im Anschluß an die Diskussion der verschiedenen Arten der Bindung des Sauerstoffmoleküls an das Metallzentrum erhebt sich die Frage, wie der Sauerstoff in den natürlichen Sauerstoffträgern wie Hämoglobin oder Myoglobin gebunden ist. Der makromolekulare Charakter dieser Naturstoffe macht eine direkte Bestimmung der Geometrie des Sauerstoffs durch Röntgen-Strukturanalyse unwahrscheinlich. Sowohl der gewinkelte Bindungstyp als auch die symmetrische Verknüpfung sind mit Reversibilität vereinbar (vgl. Abschnitt 2); in diesem Sinne könnten beide als Modelle für die Naturstoffe dienen. Welche Moleküleigenschaften bestimmen nun den Bindungstyp? Aus energetischen Gründen sollte die symmetrische Verknüpfung bevorzugt sein, denn nach Abschätzungen<sup>[35]</sup> weist das bindende  $\pi$ -MO von  $O_2$  ein niedrigeres Ionisierungspotential auf als die  $n\sigma$ -Orbitale. *Mingos*<sup>[53]</sup> hat die Vermutung geäußert, daß der Komplex immer dann in den gewinkelten Bindungszustand gezwungen wird, wenn das höchste besetzte Orbital des Metalls in seiner Symmetrie von der des Sauerstoff-Acceptororbitals  $1\pi_g$  abweicht<sup>[\*]</sup>. Letzteres ist ein  $\pi$ -Orbital; in den oben erwähnten Kobaltkomplexen ist das Donororbital  $d_{2z}$ , also ein  $\sigma$ -Orbital (vgl. Abb. 4, Mitte). Demgegenüber ist in den quadratisch-planaren d<sup>8</sup>-Komplexen von Ir<sup>1</sup> und Rh<sup>1</sup> das höchste besetzte Orbital  $d_{xy}$  (2 Elektronen), welches  $\pi$ -Symmetrie aufweist.

Von diesem Standpunkt aus sollte man erwarten, daß die Bindung von  $O_2$  an das Eisen(II)-Zentrum im Hämoglobin dem symmetrischen Typ angehört, denn die Ligandenanordnung ähnelt zwar der in den Kobalt(II)-Komplexen, das MO-Energiediagramm (Abb. 4, Mitte) enthält jedoch ein Elektron weniger. Das höchste besetzte Niveau ist nun das  $d_{yz}$ -Orbital, welches in dieser Symmetrie ein  $\pi$ -Orbital darstellt.

#### 4. Reaktionen von koordiniertem Sauerstoff

Aus kristallographischen Röntgen-Untersuchungen der im vorangegangenen Teil behandelten synthetischen Übergangsmetall-Sauerstoff-Komplexe ging hervor, daß das Sauerstoffmoleköl bei der Koordinierung eine gewisse, aus der Aufweitung der O—O-Bindung ersichtliche Aktivierung erfährt. Dies läßt vermuten, daß sich der aktivierte Sauerstoff für spezifische Oxidationsreaktionen ausnutzen läßt, die mit freiem gasförmigem Sauerstoff nicht möglich sind. In der Tat wurde über mehrere Fälle homogener Katalyse der Autoxidation und Epoxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoffkomplexen berichtet<sup>[56]</sup>. Offensichtlich haben aber die meisten dieser Reaktionen oder alle den Charakter von Radikalkettenprozessen<sup>[57]</sup>. Das Übergangsmetall katalysiert die Zersetzung von Peroxiden in der gleichen Weise wie etwa Co-Naphthenat. Diese Art der Oxidation, die im allgemeinen sehr unspezifisch ist und große Mengen saurer Nebenprodukte liefert, soll hier nicht behandelt werden.

Die erwünschte spezifische Oxidation eines Substrats würde eine der Reaktion vorgelagerte simultane Koordinierung eines Sauerstoff- und eines Substratmoleküls an dasselbe Metallzentrum erfordern. Bei Olefinen gelang bis jetzt nur eine nichtkatalytische Reaktion dieses Typs. In einigen Fällen wurde jedoch bereits über die katalytische Oxidation von Phosphan-, Kohlenmonoxid- sowie Isocyanidliganden berichtet.

[\*] Dies wurde aus Betrachtungen geschlossen, die auf einer Näherungsform des Jahn-Teller-Effekts zweiter Ordnung basierten [55].

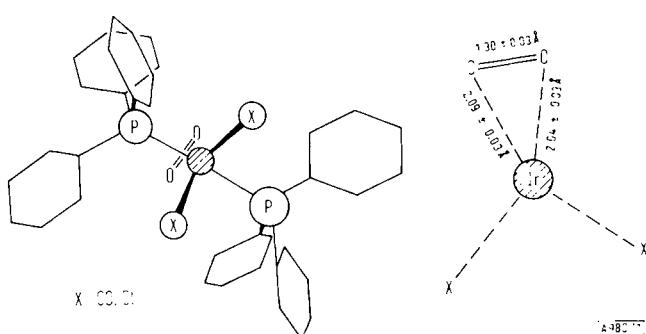


Abb. 11. Struktur von  $IrO_2(CO)(Cl)(P(C_6H_5)_3)_2$  (nach [45] und [4]).

In Übergangsmetall-Sauerstoff-Komplexen überwiegt vor allem die  $\pi$ -Bindung. Dies ergibt sich aus der Beobachtung, daß eine höhere Elektronendichte am Metallzentrum die Komplexbildung begünstigt. Im gleichen Maße etwa, wie die Elektronegativität des Halogenids im Iridiumkomplex (Abb. 11) abnimmt ( $Cl > J$ ), steigt die Stärke der Bindung des Sauerstoffmoleküls an das Metall an (siehe Tabelle 1; man beachte, daß der Sauerstoff im Jodidkomplex irreversibel gebunden ist). Zugleich wird die O—O-Bindung destabilisiert, d.h. der Bindungsabstand wird aufgeweitet – ein Hinweis auf höhere Elektronendichte im antibindenden  $\pi$ -Orbital.

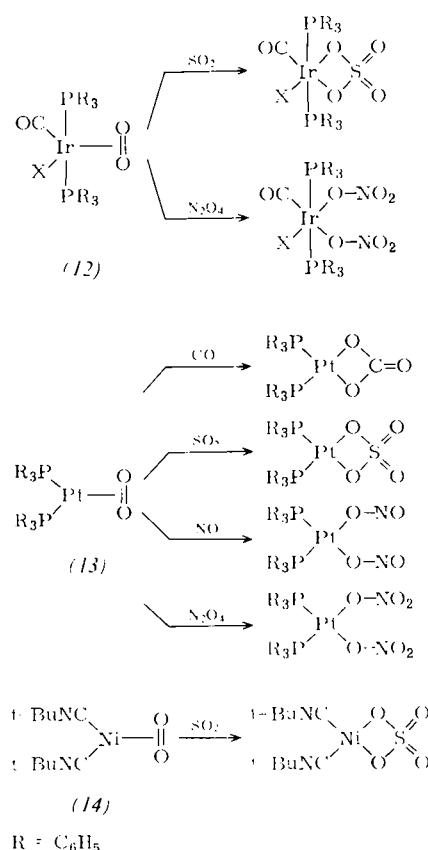
Eine Änderung der Donorstärke des Phosphanliganden (vgl. Abb. 11) hat die gleichen Folgen: Je besser der Donor  $[(p-ClC_6H_4)_3P] < (C_6H_5)_3P < (p-CH_3C_6H_4)_3P < (p-CH_3OC_6H_4)_3P]$ , desto schneller die Sauerstoffaufnahme und desto stabiler der Sauerstoffkomplex<sup>[53]</sup>.

Die Bedeutung der  $\pi$ -Bindung in Metall-Sauerstoff-Komplexen spiegelt sich auch in der Beobachtung wider, daß d<sup>10</sup>-Metalle, die über keine unbesetzten d-Orbitale verfügen, mit  $O_2$ -Komplexe zu bilden vermögen, nicht jedoch mit  $H_2$ <sup>[54]</sup>.

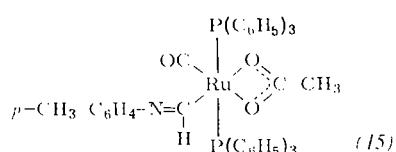
#### 4.1. Nichtkatalytische Reaktionen

Die stöchiometrische Oxidation von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  wurde wiederholt beobachtet, insbesondere mit  $\text{IrX}(\text{CO})(\text{O}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  (12)<sup>[58]</sup>,  $\text{PtO}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  (13)<sup>[54, 59]</sup> ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) und  $\text{NiO}_2(\text{t-BuNC})_2$  (14)<sup>[60]</sup>.

Diese Reaktionen sind mit einer Erhöhung der formalen Valenz des Metalls sowie der Bildung eines stabilen, an das Metall gebundenen Anions (oder zweier Anionen) verbunden.



Eine ungewöhnliche Reaktion dieser Art findet beim Erhitzen von  $\text{Ru}(\text{O}_2)(\text{CO})(\text{CN-}p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  in Äthanol statt; der Alkohol wird zu koordiniertem Acetat oxidiert, während ein Hydrid-Ion vom Alkohol auf den *p*-Tolyl-isocyanidliganden unter Bildung der Formimidoyl-Gruppierung übergeht<sup>[61]</sup>.



Wird der Acetatligand aus (15) durch Jod abgespalten, wandert das Hydrid-Ion zum Metall, und der ursprüngliche Isocyanidligand bildet sich im Komplex  $\text{RuH}(\text{CO})(\text{CN-}p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  zurück. Dieses Hydrid-Ion kann mit überschüssigem Acetat unter Rückwanderung des Hydrids zum Isocyanid reagieren.

Die Oxidation eines koordinierten primären Amins zum Nitril sowie von Methylamin zu Cyanid wurde mit den entsprechenden Hexakis(amin)-ruthenium(II)-Ionen unter Anwendung eines mäßigen Sauerstoffdrucks erreicht<sup>[62]</sup>.

Der erste Fall der unter milden Bedingungen ablaufenden Oxidation eines Kohlenwasserstoffs mit molekularem Sauerstoff an einem Übergangsmetallzentrum scheint die rhodium(II)-katalysierte Oxidation eines terminalen Olefins (1-Hexen) zu einem Keton (2-Hexanon) zu sein<sup>[63]</sup>. Das Auftreten von Radikalen bei der Reaktion wurde ausgeschlossen. Trotz ihrer geringen Ausbeute (20–30 %, bezogen auf das Metall) ist diese Reaktion bemerkenswert. Bringt man in eine benzolische Lösung von  $\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$  (16) bei Raumtemperatur  $\text{O}_2$ , so werden zwei der drei Phosphanliganden zu Phosphanoxid oxidiert (siehe die Reaktionsfolge auf der linken Seite in Abb. 12). In Anwesenheit von Olefin konkurriert dieses mit einem Phosphanliganden um eine Koordinationsstelle und kann dann anstelle eines Phosphans oxygeniert werden. Wichtig scheint zu sein, daß das System einen Acceptor (Phosphan) für eines der Sauerstoffatome zur Verfügung stellt.

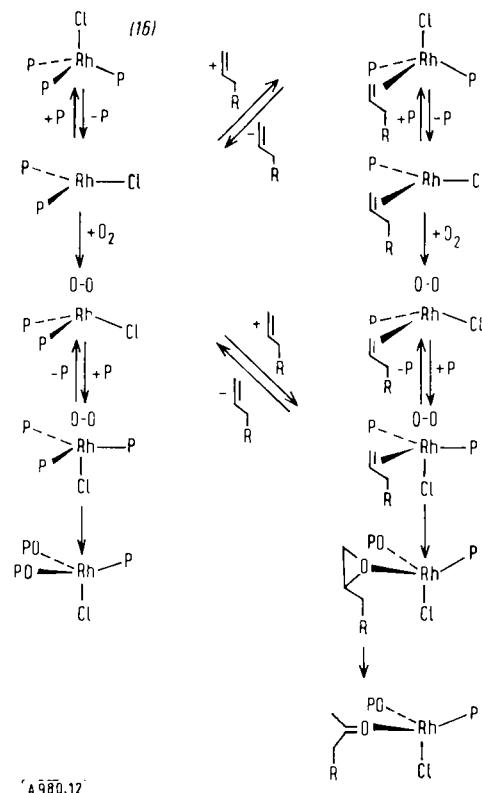


Abb. 12. Rhodium(II)-katalysierte Oxidation von 1-Hexen zu 2-Hexanon. Die Phenylgruppen am Phosphan- und Phosphanoxidliganden sind weggelassen worden;  $\text{R}=\text{n-C}_3\text{H}_7$  (nach [63]).

#### 4.2. Katalytische Reaktionen

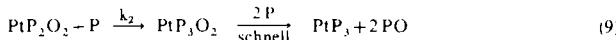
Triphenylphosphan wird durch mehrere Übergangsmetall-Sauerstoff-Komplexe zu Triphenylphosphanoxid oxidiert. So fanden Wilke et al.<sup>[32]</sup>, daß  $\text{M}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4$  ( $\text{M}=\text{Ni(0)}, \text{Pd(0)}, \text{Pt(0)}$ ) in Benzol- oder Toluollösung mit Sauerstoff zum Komplex  $\text{M}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{O}_2$  reagiert. Bei erhöhter Temperatur (für  $\text{M}=\text{Pd, Pt}$  bei  $T > 90^\circ\text{C}$ , für  $\text{M}=\text{Ni}$  bereits bei  $T > -35^\circ\text{C}$ ) zersetzt sich der oxygenierte Komplex und liefert das Metall- und zwei Moleküle Phosphanoxid. In Gegenwart überschüssigen Phosphans kann das Metall abgefangen und der Ausgangskomplex zurückgebildet werden, d.h. der Prozeß bekommt katalytischen Charakter. Im Falle der Ni(0)-Verbindung wurden etwa 50 mol Phosphan pro mol Ni-Komplex oxidiert;

mit  $\text{Pd}(0)$  wurde ein Umsatz von mindestens 500 mol/mol erzielt.

Den Mechanismus dieser Reaktion untersuchten Halpern et al.<sup>[64, 65]</sup> am Beispiel des  $\text{Pt}(0)$ -Komplexes anhand optischer Absorptionsspektroskopie und kinetischer Messungen. Eine benzolische Lösung von  $\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4$  zeigt starke Absorptionen im Bereich 400–560 nm. Die gleichen Absorptionen mit gleicher Intensität werden beobachtet, wenn man im Komplex  $\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  (bei gleicher Pt-Konzentration) das Äthylen durch Zugabe von  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  im Verhältnis 1:1 verdrängt. Es wurde der überzeugende Schluss gezogen, daß in beiden Fällen  $\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$  die vorherrschende Spezies darstellt. Man nimmt daher folgenden ersten Schritt für die katalytische Oxidation des Phosphans mit  $\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4$  an (in den folgenden Gleichungen sind die Phenylgruppen weggelassen worden):



Die sich anschließende Reaktionsfolge wurde durch getrennte Untersuchung der Teilschritte aufgestellt:



Jede Reaktion wurde durch spektrometrische Messung der Konzentration von  $\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$  im oben angeführten Bereich verfolgt. Reaktion (8) wurde unter Bedingungen untersucht, die minimale Störung durch Reaktion (9) gewährleisteten ( $[\text{O}_2] \ll [\text{Pt}]$ ). Die kinetischen Versuche zu Reaktion (9) wurden unter Zugabe eines großen Überschusses an  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  zu einer Benzollösung von  $\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{O}_2$  und spektrometrischer Messung der Bildung von  $\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$  durchgeführt. Es ergaben sich folgende Geschwindigkeitsgesetze<sup>[65]</sup>:

$$-\frac{d[\text{PtP}_3]}{dt} = k_1[\text{PtP}_3][\text{O}_2] \quad (10)$$

$$+\frac{d[\text{PtP}_3]}{dt} = k_2[\text{PtP}_2\text{O}_2][\text{P}] \quad (11)$$

mit  $k_1 = 2.6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  und  $k_2 = 0.15 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  bei 25 °C. Der Mechanismus wurde weiterhin überprüft unter Bedingungen, bei denen beide Reaktionen simultan abliefen, d.h. bei großem Überschuß an  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und konstantem  $\text{O}_2$ -Druck, wobei die Geschwindigkeit des Sauerstoffverbrauchs gemessen wurde:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{PtP}_3][\text{O}_2] \quad (12)$$

Nimmt man stationäre Bedingungen an:

$$\frac{d[\text{PtP}_3]}{dt} - k_1[\text{PtP}_3][\text{O}_2] - k_2[\text{PtP}_2\text{O}_2][\text{P}] = 0 \quad (13)$$

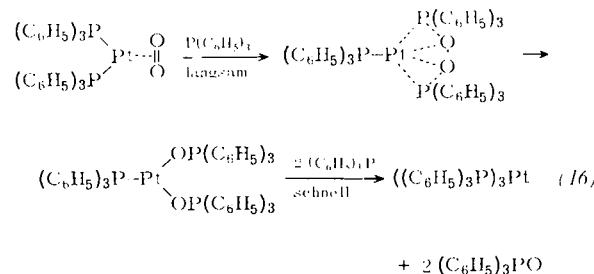
und macht man Gebrauch vom Erhaltungssatz

$$[\text{PtP}_3] \cdot [\text{PtP}_2\text{O}_2] = [\text{Pt}]_{\text{total}} \quad (14)$$

so lautet das Gesetz für den Sauerstoffverbrauch:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{Pt}]_{\text{total}} [\text{P}] [\text{O}_2]}{k_1 [\text{O}_2] + k_2 [\text{P}]} \quad (15)$$

Durch die vollkommene Übereinstimmung zwischen der gemessenen Geschwindigkeit der  $\text{O}_2$ -Aufnahme und Werten, die mit den oben angegebenen Geschwindigkeitskonstanten aus Gl. (15) berechnet wurden, erfährt die angenommene Reaktionsfolge in Gl. (8) und (9) eine starke Stütze<sup>[65]</sup>. Der genaue Ablauf der einzelnen Schritte, insbesondere der Umwandlung des Phosphans in das Phosphanoxid am Metallzentrum, wird jedoch durch diese kinetischen Daten nicht erklärt. Halpern et al. deuteten diesen Schritt intuitiv als „dissoziative Sauerstoff-Linschiebungsreaktion“ [Gl. (16)].



Andere Komplexe, über deren katalytische Wirksamkeit bei der Oxidation von Triphenylphosphan zum Oxid berichtet wurde, sind  $\text{Ru}(\text{O}_2)(\text{NCS})(\text{NO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ <sup>[66]</sup>, eine Verbindung, für die ein ähnlicher Reaktionsverlauf mit „dissoziativer Sauerstoff-Linschiebung“ vorgeschlagen wurde, ferner das relativ reaktive  $\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ <sup>[67]</sup>, welches 10 mol  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  pro mol Ru-Komplex in 15 min bei 20 °C in  $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  zu überführen vermag, sowie der Vaska-Komplex  $\text{IrX}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ <sup>[68]</sup>, der seine Reaktivität jedoch erst bei höherer Temperatur entfaltet (110 °C, Umsatz 4–5 mol/mol in 9 h).

Eine interessante simultane katalytische (wenn auch langsame) Oxidation von Phosphan zu Phosphanoxid und von CO zu  $\text{CO}_2$  gelang durch Einwirkung eines mäßigen Druckes von CO und  $\text{O}_2$  auf  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  bei 100 °C<sup>[70]</sup>.

In Gegenwart des Komplexes  $((\text{CH}_3)_3\text{CNC})_2\text{NiO}_2$  (14) wurde bei Raumtemperatur die katalytische Oxidation von tert.-Butylisocyanid zum Isocyanat beobachtet<sup>[71]</sup>.

Schließlich wurde bei den zweikernigen Metall-Sauerstoff-Komplexen  $\text{X}_2(\text{RNH}_2)_3\text{Co}—\text{O}—\text{O}—\text{Co}(\text{RNH}_2)_3\text{X}_2$  ( $\text{X}$  = organisches Anion, z.B. Acetat, R = organischer Rest, z.B. Propyl), ebenfalls eine Ligandenreaktion gefunden<sup>[72]</sup>. Die Komplexe entstehen, wenn das Kobaltsalz der organischen Säure im Amin gelöst und Sauerstoff in die Lösung eingeleitet wird. Es handelt sich um irreversibel gebildete, diamagnetische, in Alkoholen oder Dimethylformamid lösliche Komplexe. Beim Erhitzen zersetzen sich die trockenen Komplexe unter homopolarer Spaltung der O—O-Bindung; Radikalreaktionen unter Beteiligung des Aminliganden schließen sich an. Mit Propylamin als Ligand entstehen Allylamin und Dipropylamin als Hauptprodukte. Es wird angenommen, daß dem Anfangsschritt der Radikalbildung durch Spaltung der O—O-Bindung, Wasserstoffabstraktion aus den Propylgruppen folgt. Die dabei entstehenden Alkylgruppen weisen schwache C—N- (75.2 kcal/mol) und C—H-Bindungen (82.5 kcal/mol)<sup>[73]</sup>.

[\*] Die katalytische Oxidation von Styrol zu Benzaldehyd bei 110 °C mit dem Vaska-Komplex wurde ebenfalls beschrieben [68], doch wurde nicht versucht, einen radikalischen Reaktionsverlauf auszuschließen. Die radikalische alternierende Copolymerisation von Styrol und  $\text{O}_2$  ist gut untersucht [69]; das Copolymerische zerfällt sich bei erhöhter Temperatur zu Benzaldehyd und Formaldehyd.

auf. Die radikalische Spaltung dieser Bindungen führt zur beobachteten Alkylierung des primären Amins. Nach der Thermolyse liegt Kobalt als paramagnetisches, einkerniges  $\text{Co}^{\text{II}}$  vor. Es löst sich in frischem Amin. Die entstehende Lösung nimmt Sauerstoff mit derselben Geschwindigkeit auf wie bei der ersten Oxygenierung; die Thermolyse führt zu den gleichen Produkten (Katalyse).

## 5. Ausblick

Die Übergangsmetall-Sauerstoff-Komplexe können in vier Klassen mit unterschiedlichen Eigenschaften, Reaktionsmustern und Erwartungen für die Zukunft eingeteilt werden. *Reversibel sauerstoff-aufnehmende Komplexe*: In diese Gruppe gehören alle Modelle für die natürlichen Sauerstoffträger. Obwohl schon viel über die Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen bekannt geworden ist, bleibt die tatsächliche Art der Fixierung des Sauerstoffs an das Metall der natürlichen Komplexe noch immer spekulativ (vgl. Abschnitt 3.2).

*Stabile Sauerstoffkomplexe*: Diese Komplexe interessieren zwar als solche aufgrund ihrer Bindungslängen, Bindungswinkel und Symmetrieeigenschaften, doch bestehen zur Zeit keinerlei Aussichten auf praktische Anwendung. Die Situation ist hier ähnlich wie bei den Übergangsmetall-Stickstoff-Komplexen: Die isolierbaren stabilen Komplexe sind anscheinend nicht für die Katalyse geeignet (siehe z. B. [74]).

*Komplexe mit oxidierten Liganden*: Diese Gruppe könnte in einigen Fällen für Synthesezwecke interessant sein. Freier Sauerstoff reagiert unter milden Bedingungen nicht mit  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; einige Metall-Sauerstoff-Komplexe wandeln diese Substrate jedoch leicht in oxidierte, anionische Liganden um. Da die letzteren im allgemeinen fester an das Metall gebunden sind als die ursprünglichen Liganden, bleibt die Reaktion auf dieser Stufe stehen, und es ist keine Katalyse zu erwarten (Abschnitt 4.1).

*Komplexe, die Liganden katalytisch oxidieren*: Offensichtlich ist eine Katalyse nur dann möglich, wenn der oxidierte Ligand leicht von Substratmolekülen verdrängt wird. Obwohl bereits einige Fortschritte erzielt wurden, reicht unser heutiges Wissen für eine spezifische katalytische Oxidation gewisser Substrate, besonders Olefine, bei weitem noch nicht aus (Abschnitt 4.2).

Die erste und die vierte Klasse sind vom Standpunkt der Katalyse aus offenbar die interessantesten sowohl in bezug auf den Sauerstofftransport als auch auf praktisch anwendbare Oxidationen. Zur Zeit ist es noch nicht möglich vorherzusagen, welcher Komplex eine gegebene Aufgabe erfüllen kann. Vielleicht sollte das Problem aber nicht isoliert gesehen werden. Man darf erwarten, daß die Untersuchungen der Bindungseigenschaften und der Ligandeneinflüsse in verschiedenartigen Komplexen (mit  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ , Olefinen, Diolefinen usw.) einander stimulieren und zu einem besseren Einflick in die Möglichkeiten und Grenzen der homogenen Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen führen werden.

Eingegangen am 5. Februar 1973,  
ergänzt am 31. August 1973  
Übersetzt von Doz. Dr. Jörn Müller, München [A 980]

- [1] Siehe z. B. C. R. Adams, Ind. Eng. Chem. 61, 30 (1969).  
 [2] E. Fremy, Liebigs Ann. Chem. 83, 227, 289 (1852).  
 [3] L. H. Vogt, H. M. Faigenbaum u. S. E. Wiberley, Chem. Rev. 63, 269 (1963).

- [4] E. Bayer u. P. Schretzmann, Struct. Bonding 2, 181 (1967).  
 [5] A. G. Sykes u. J. A. Weil, Progr. Inorg. Chem. 13, 1 (1970).  
 [6] R. G. Wilkins, Advan. Chem. Ser. 100, 111 (1971).  
 [7] V. J. Choy u. C. J. O'Connor, Coord. Chem. Rev. 9, 145 (1972).  
 [8] J. S. Valentine, Chem. Rev. 73, 235 (1973).  
 [9] A. E. Martell u. M. Calvin: Chemistry of Metal Chelate Compounds. Prentice Hall, New York 1953.  
 [10] M. Calvin, R. H. Bailes u. W. K. Wilmarth, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2254 (1946).  
 [11] H. Diehl, Iowa State Coll. J. Sci. 22, 271 (1946).  
 [12] C. Floriani u. F. Calderazzo, J. Chem. Soc. A 1969, 946.  
 [13] C. Busetto, C. Neri, N. Palladino u. E. Perrotti, Inorg. Chim. Acta 5, 129 (1971).  
 [14] D. Diemente, B. M. Hoffman u. F. Basolo, Chem. Commun. 1970, 467.  
 [15] M. Calligaris, G. Nardin u. L. Randaccio, Chem. Commun. 1969, 763.  
 [16] A. L. Crumbliss u. F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc. 92, 55 (1970).  
 [17] J. D. Duncan, L. M. Engelhardt, M. Green u. P. A. Tasker, The Chemical Society Autumn Meeting 1971, York, UK; Preprints B 26.  
 [18] G. N. Schrauzer u. L. P. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1551 (1970).  
 [19] E. W. Abel, J. M. Pratt u. R. Whelan, Chem. Commun. 1971, 449.  
 [20] J. Z. Hearon, D. Burk u. A. L. Schade, J. Nat. Cancer Inst. 9, 337 (1949).  
 [21] J. Simplicio u. R. G. Wilkins, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6092 (1967).  
 [22] A. Werner u. A. Mylius, Z. Anorg. Chem. 16, 245 (1898).  
 [23] S. Fallab, Z. Naturwiss.-Med. Grundlagenforsch. 2, 220 (1965); Chimia 21, 538 (1967).  
 [24] S. Fallab, Chimia 23, 177 (1969).  
 [25] F. Miller u. R. G. Wilkins, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2687 (1970).  
 [26] F. Miller, J. Simplicio u. R. G. Wilkins, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1962 (1969).  
 [27] A. Zuberbühler, T. Kaden u. F. Koechlin, Helv. Chim. Acta 54, 1502 (1971).  
 [28] B. Erdem u. S. Fallab, Chimia 19, 463 (1965).  
 [29] L. Vaska, Science 140, 809 (1963).  
 [30] J. A. McGinnety, N. C. Payne u. J. A. Ibers, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6301 (1969).  
 [31] M. M. Taqui Khan, R. K. Andal u. P. T. Manoharan, Chem. Commun. 1971, 561.  
 [32] G. Wilke, H. Schott u. P. Heimbach, Angew. Chem. 79, 62 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 92 (1967).  
 [33] A. W. Addison u. R. D. Gillard, J. Chem. Soc. A 1970, 2523.  
 [34] F. A. Cotton u. G. Wilkinson: Anorganische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim, und Interscience, New York 1970.  
 [35] J. S. Griffith, Proc. Roy. Soc. A 235, 23 (1956).  
 [36] B. M. Hoffman, D. L. Diemente u. F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc. 92, 61 (1970).  
 [37] Siehe z. B. M. C. Day u. J. Selbin: Theoretical Inorganic Chemistry. Reinhold, New York 1962.  
 [38] E. I. Ochiai, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 489.  
 [39] G. A. Rodley u. W. T. Robinson, Nature 235, 438 (1972).  
 [40] M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio u. G. Tauzher, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 9, 419 (1973).  
 [41] S. C. Abraham, Quart. Rev. Chem. Soc. 10, 407 (1956).  
 [42] S. C. Abrahams, R. L. Collin u. W. N. Lipscomb, Acta Crystallogr. 4, 15 (1951).  
 [43] N. G. Vannerberg, Acta Crystallogr. 18, 449 (1965).  
 [44] W. P. Schaefer u. R. E. Marsh, Acta Crystallogr. 16, 247 (1963).  
 [45] S. J. La Placa u. J. A. Ibers, Science 145, 920 (1964); J. Amer. Chem. Soc. 87, 2581 (1965).  
 [46] E. A. V. Ebsworth u. J. A. Weil, J. Phys. Chem. 63, 1890 (1959).  
 [47] M. Mori, J. A. Weil u. J. K. Kinnaird, J. Phys. Chem. 71, 103 (1967).  
 [48] J. A. Weil u. J. K. Kinnaird, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 251 (1969).  
 [49] J. A. McGinnety, R. J. Doeders u. J. A. Ibers, Inorg. Chem. 6, 2243 (1967).  
 [50] M. S. Weininger, I. F. Taylor u. E. L. Amma, Chem. Commun. 1971, 1172.  
 [51] M. J. S. Dewar, Bull. Soc. Chim. Fr. 18, C 17 (1951).  
 [52] J. Chatt, J. Chem. Soc. 1953, 2939.  
 [53] L. Vaska u. L. S. Chen, Chem. Commun. 1971, 1080.  
 [54] J. P. Collman, Accounts Chem. Res. 1, 136 (1968).  
 [55] D. M. P. Mingos, Nature Phys. Sci. 230, 154 (1971); 229, 193 (1971).

- [56] Siehe z. B. *J. Blum, H. Rosenman u. E. D. Bergmann*, Tetrahedron Lett. 1967, 3667; *A. J. Bird u. G. R. S. Subba Rao*, *ibid.* 1968, 2917; Brit. Pat. 1199387; *K. Takao, M. Wayaku, Y. Fujiwara, T. Imanaka u. S. Teranishi*, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 3898 (1970).
- [57] *E. W. Stern*, Chem. Commun. 1970, 736 und dort zit. Lit.
- [58] *R. W. Horn, E. Weissberger u. J. P. Collman*, Inorg. Chem. 9, 2367 (1970).
- [59] *J. P. Collman, M. Kubota u. J. Hosking*, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4809 (1967).
- [60] *S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno u. M. Miki*, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3761 (1972).
- [61] *D. F. Christian, G. R. Clark, W. R. Roper, J. M. Waters u. K. R. Whittle*, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 458.
- [62] *W. R. McWhinnie, J. D. Miller, J. B. Watts u. D. Y. Waddan*, Chem. Commun. 1971, 629.
- [63] *C. Dudley u. G. Read*, Tetrahedron Lett. 52, 5273 (1972).
- [64] *J. P. Birk, J. Halpern u. A. L. Pickard*, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4491 (1968).
- [65] *J. Halpern u. A. L. Pickard*, Inorg. Chem. 9, 2798 (1970).
- [66] *B. W. Graham, K. R. Laing, C. J. O'Connor u. W. R. Roper*, J. C. S. Dalton 1972, 1237.
- [67] *S. Cenini, A. Fusi u. G. Caparella*, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 127 (1972).
- [68] *K. Takao, Y. Fujiwara, T. Imanaka u. S. Teranishi*, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 1153 (1970).
- [69] *G. Henrici-Olivé u. S. Olivé*, Makromol. Chem. 24, 64 (1957).
- [70] *J. Kiji u. J. Furukawa*, Chem. Commun. 1970, 977.
- [71] *S. Otsuka, A. Nakamura u. Y. Tatsuno*, Chem. Commun. 1967, 836.
- [72] *G. Henrici-Olivé u. S. Olivé*, J. Organometal. Chem. 52, C49 (1973).
- [73] *K. W. Egger u. A. T. Cocks*, Helv. Chim. Acta 56, 1537 (1973).
- [74] *G. Henrici-Olivé u. S. Olivé*, Angew. Chem. 81, 679 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 650 (1969).

## Strukturen der intermediären Komplexe bei der Friedel-Crafts-Acylierung

Von Bernard Chevrier und Raymond Weiss<sup>[\*]</sup>

Additionsverbindungen aus Lewis-Säuren  $MX_n$  und Säurehalogeniden  $R-COX$  treten intermediär bei der Friedel-Crafts-Acylierung auf. IR- und NMR-Untersuchungen dieser Zwischenprodukte haben die Existenz von Strukturisomeren wahrscheinlich gemacht. Bei der Röntgen-Strukturanalyse lassen sich zwei Formen unterscheiden: die Molekülförm, in der die Verbindungen als Donor-Acceptor-Komplexe  $R-CXO \rightarrow MX_n$  vorliegen, und die Ionenform, in der sie als Oxocarbenium-Salze  $[R-CO]^+ [MX_{n+1}]^-$  formuliert werden können. Die Verbindungen vom Donor-Acceptor-Typ  $R-CXO \rightarrow MX_n$  zeichnen sich durch die Bildung einer koordinativen Sauerstoff-Metall-Bindung aus; der Elektronenübergang vom Sauerstoff zum Metall des Acceptors röhrt immer von einer schwachen Donor-Acceptor-Wechselwirkung her. Die positive Ladung der Aryloxocarbenium-Ionen ist teilweise über den aromatischen Kern delokalisiert. Im Gegensatz dazu befindet sich die positive Ladung bei den Alkyloxocarbenium-Ionen im wesentlichen auf dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe, wie Berechnungen der Elektronendichtevertteilung bestätigten.

### 1. Einführung

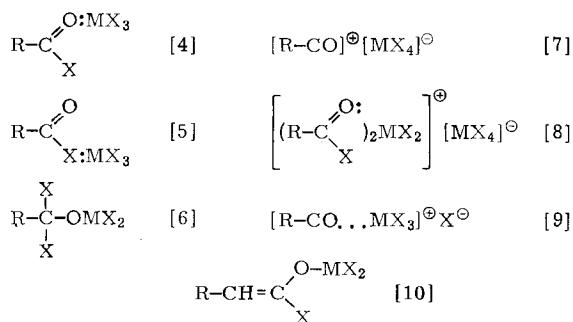
Die Lewis-Säuren  $MX_n$  ( $n = 3, 5$ ) können mit Molekülen, die ein oder mehrere nucleophile Atome enthalten, mehr oder weniger stabile Additionsverbindungen bilden.

Die Komplexe des Typs  $MX_n \cdot R-COX$  bilden sich im Verlauf der Friedel-Crafts-Acylierung



aus dem Katalysator  $MX_n$  und dem Säurehalogenid  $R-COX$ <sup>[1]</sup>. Die Rolle dieser Zwischenprodukte lässt zwei Reak-

tionsmechanismen möglich erscheinen: einerseits einen Substitutionsmechanismus<sup>[2]</sup>, bei dem ein Donor-Acceptor-Komplex als acylierendes Agens wirkt, andererseits einen ionischen Mechanismus<sup>[3]</sup>, bei dem die Kinetik der Reaktion durch



Schema 1. Vorstellungen über die Zwischenprodukte der Friedel-Crafts-Acylierung.

[\*] Dr. B. Chevrier und Prof. Dr. R. Weiss  
Université Louis Pasteur  
Institut de Chimie, Laboratoire de Cristallochimie  
associé au C.N.R.S. (ERA n° 8)  
Boite Postale 296/R8  
F-67008 Strasbourg-Cedex (Frankreich)