

Übergangsmetallkomplexe mit *cyclo*-Triphosphor(η^3 -P₃)- und *tetrahedro*-Tetraphosphor(η^1 -P₄)-Liganden

Von Massimo Di Vaira und Luigi Sacconi*

Salze der 3d-, 4d- und 5d-Metalle reagieren mit weißem Phosphor (P₄) oder gelbem Arsen (As₄) in Gegenwart von 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (triphos) oder Tris(2-diphenylphosphinoethyl)amin (np₃) zu einkernigen Sandwich- und zweikernigen Tripeldecker-Sandwichkomplexen, die eine neuartige *cyclo*-Triphosphor- bzw. *cyclo*-Triarsen-Einheit als *trihapto*-Ligand enthalten. Die Metallatome in diesen Komplexen sind sowohl an drei Phosphoratome des Phosphanliganden als auch an die drei Atome von *cyclo*-P₃ bzw. *cyclo*-As₃ gebunden. Die Komplexe sind entweder diamagnetisch oder haben μ_{eff} -Werte, die einem oder zwei ungepaarten Elektronen entsprechen. Der *cyclo*-P₃-Ligand ist koordinativ ungesättigt, und dementsprechend können die einkernigen Sandwichkomplexe als Lewis-Basen Addukte mit Elektronenacceptoren bilden. Durch Umsetzung von (np₃)M (M = Ni, Pd) mit P₄ entstehen diamagnetische Verbindungen [(np₃)M(η^1 -P₄)], in denen das Metallatom an die drei P-Atome des np₃-Liganden gebunden ist; darüber hinaus ist es noch an ein P-Atom des intakten P₄-Moleküls, das somit als ein *monohapto*-Ligand fungiert, koordiniert. In diesem Beitrag werden Synthesen, Strukturen und Eigenschaften dieser Komplexe besprochen, und es wird eine einheitliche qualitative Beschreibung ihrer Bindungsverhältnisse gegeben.

1. Einleitung

Bis vor kurzem waren nur sehr wenige Komplexe bekannt, die metallgebundene P₂-, P₃- oder P₄-Gruppen enthalten. Einige instabile Verbindungen wie [RhCl(ER₃)₂(P₄)₂] (E = P, As; E wird als Symbol für Elemente mit Donareigenschaften benutzt)^[1], [Fe(CO)₄]P₄ und [Fe(CO)₅P₂]_n^[2] waren zwar beschrieben worden, aber es konnten keine schlüssigen Aussagen über ihre Strukturen gemacht werden. Auch über die Existenz der instabilen tetraedrischen Cluster P_n[Co(CO)₃]_{4-n} (n = 1, 2, 3) wurde berichtet, und für einige dieser Komplexe wurden Strukturvorschläge unterbreitet^[3].

In der Zwischenzeit ist es gelungen, durch Reaktion hydratisierter Metallsalze mit weißem Phosphor in Gegenwart von Polyphosphanen unter milden Bedingungen Verbindungen zu erhalten, die die Liganden *cyclo*-Triphosphor (P₃) oder (in zwei Fällen) *tetrahedro*-Tetraphosphor (P₄) enthalten. Röntgen-Strukturuntersuchungen an einigen dieser Verbindungen zeigten, daß das tetraedrische P₄ in den bisher synthetisierten Komplexen jeweils als *monohapto*(η^1)-Ligand auftritt und an ein Metallzentrum koordiniert ist. Die *cyclo*-Triphosphor-Gruppe fungiert dagegen als *trihapto*(η^3)-Ligand, der entweder an ein Metallatom koordiniert ist (a) oder zwei Metallzentren verbrückt (b); schließlich ist es auch möglich, daß neben der η^3 -Koordination an ein Metallatom *zusätzlich* weitere ein bis drei Metallzentren η^1 -gebunden sind (c).

Die *cyclo*-Triphosphor-Komplexe vom Typ (a) haben die allgemeine Formel [LM(η^3 -P₃)]ⁿ⁺, L = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (CH₃C(CH₂PPh₂)₃, triphos) oder Tris(2-diphenylphosphinoethyl)amin (N(CH₂CH₂PPh₂)₃,

np₃), M = Metall, n = 0, 1^[4-7]. Sie können als „Sandwich-Verbindungen“ im weiteren Sinn aufgefaßt werden, da die LM-Reste und das η^5 -C₅H₅M-Fragment klassischer Sandwich-Verbindungen^[8] isolobal^[9,10] sind. Die zweikernigen Metallkomplexe vom Typ (b) – [LM(η^3 -P₃)M'L]^{n+[4,11]} – sind als Tripeldecker-Sandwichkomplexe zu betrachten; in ihnen hält die *cyclo*-Triphosphor-„Scheibe“ die beiden Molekülteile ML und M'L zusammen. Einige Komplexe dieser Art sind paramagnetisch und – zusammen mit den *cyclo*-Triarsen-Analoga – die ersten Beispiele paramagnetischer Tripeldecker-Sandwichkomplexe^[4,12]. Die mehrkernigen Verbindungen des Typs (c) weisen kompliziertere Strukturen als die des Typs (a) und (b) auf (siehe Abschnitt 5).

2. Metallkomplexe mit dem Liganden *tetrahedro*-Tetraphosphor

2.1. Synthese und Struktur

Der trigonal-pyramidale Nickel(0)-Komplex (np₃)Ni^[13] reagiert mit weißem Phosphor in Tetrahydrofuran (THF) bei ca. 0 °C zur diamagnetischen Verbindung [(np₃)Ni(η^1 -P₄)]^[14], die nur wenig luftempfindlich und in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Mit (np₃)Pd erhält man den Komplex [(np₃)Pd(η^1 -P₄)]^[15], der mit dem Nickelkomplex, dessen Struktur bestimmt wurde^[14], isomorph ist.

Das Metallatom in [(np₃)Ni(η^1 -P₄)] ist annähernd tetraedrisch an die drei P-Atome des np₃- und an ein P-Atom des P₄-Liganden gebunden (Fig. 1). Das Molekül weist kristallographische C₃-Symmetrie auf; die dreizählige Achse verläuft durch das Metallatom, das koordinierte P₄-Phosphoratom und das nicht koordinierte Stickstoffatom des np₃-Liganden. Im Edukt ist dieses Stickstoff-Donoratom an das Metall gebunden. Seine Ablösung vom Metall bei der Koordination eines Phosphoratoms des konkurrierenden P₄-Moleküls ist infolge der Flexibilität des np₃-Ligan-

[*] Prof. Dr. L. Sacconi, Prof. Dr. M. Di Vaira
Istituto di Chimica Generale e Inorganica dell'Università
39 Via J. Nardi, I-50 132 Firenze (Italien)
Istituto per lo Studio della Stereochimica ed Energetica dei Composti di Coordinazione del C.N.R.
27 Via F. D. Guerazzi, I-50 132 Firenze (Italien)

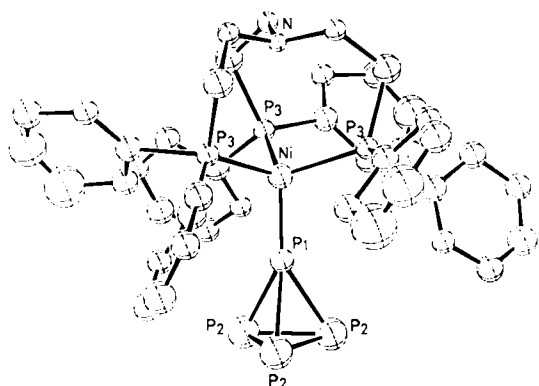


Fig. 1. Perspektivische Darstellung von $[(np_3)Ni(\eta^1-P_4)]$ im Kristall.

den möglich^[16, 17] und wird vermutlich durch die in Abschnitt 2.2 beschriebenen elektronischen Einflüsse bestimmt. Das P_4 -Molekül wird durch die Koordinierung geringfügig verzerrt; aus einem regulären Tetraeder mit PP-Bindungslängen von 2.21 Å^[18] ist eine leicht gestreckte trigonale Pyramide geworden, deren Spitze zum Metallatom gerichtet ist. Die Abstände $P_{basal}-P_{apical}$ sind mit 2.20(3) Å signifikant länger als die Abstände $P_{basal}-P_{basal}$ (2.09(3) Å), obwohl diesen Werten aufgrund der geringen Zahl von Beugungsdaten für die Strukturbestimmung eine erhöhte Unsicherheit anhaftet. Die Verzerrung der tetraedrischen P_4 -Gruppe und die kurze Ni—P-Bindung (1.99(1) Å) deuten – trotz der bekannten Tatsache, daß Änderungen der Länge von PP-Bindungen nur geringe Energiebeträge erfordern – auf eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen dem $(np_3)Ni$ - und dem P_4 -Teil des Moleküls hin.

Die Bildung und Stabilität dieser P_4 -Addukte sind wahrscheinlich sowohl den Eigenschaften des Liganden np^3 zuzuschreiben – nämlich seiner Flexibilität, der Natur seiner Donoratome und seiner Fähigkeit, eine dem Metall angepaßte Symmetrie anzunehmen – als auch der Tatsache, daß das Metall im Edukt wie im Produkt eine stabile 18e-Elektronenkonfiguration hat. In Übereinstimmung hiermit und im Gegensatz zu den meisten Reaktionen, die zu den in Abschnitt 3 beschriebenen η^3-P_3 -Komplexen führen, wird das P_4 -Addukt ohne Änderung der Oxidationsstufe des Metallatoms gebildet. Anscheinend reicht eine nur mäßige Konformationsänderung des Liganden aus, um auf dem einfachsten Reaktionsweg die Aufweitung der NiN- und die Bildung der neuen NiP-Bindung zu ermöglichen. Dieser Vorgang verleiht dem Nickel(0)-Metallzentrum eine fast reguläre tetraedrische Umgebung aus vier Phosphor-Atomen, die gegenüber der ursprünglichen, weniger symmetrischen und inhomogenen Anordnung begünstigt sein sollte.

2.2. MO-Beschreibung der Bindungsverhältnisse

Die Elektronenverteilung bei den *tetrahedro*- P_4 -Derivaten läßt sich qualitativ durch die Fragment-Molekülorbital(FMO)-Näherung^[19, 20] beschreiben. Die Natur der Valenzorbitale eines konischen Fragments wie $(np_3)M$ mit unkoordiniertem Stickstoffatom ist ausführlich untersucht und beschrieben worden^[9, 21]. Da dies für die folgende Diskussion wichtig ist, soll hier kurz darauf eingegangen werden. Das HOMO ist ein doppelt-entarteter 3e-Orbitalsatz

(Fig. 2a) mit einem hohen nd- und kleinem $(n+1)p$ -Metallorbital-Anteil (die Zählweise entspricht der d^{10} -Konfiguration, obwohl die Zuordnung von Elektronenkonfigurationen zu Molekülfragmenten willkürlich ist). Infolge der geringen „Pyramidalität“^[9] ($PMP \approx 109^\circ$) des $(np_3)Ni$ -Fragments haben die den unteren d-Block bildenden Orbitale, also $1a_1$ (z^2, σ -Typ) und der 2e-Orbitalsatz, nur wenig geringere Energien. Eine weitere Folge des großen PMP-Winkels ist ein Durchmischen der (xy, yz) - und (xy, x^2-y^2) -Metallorbitalsätze in den 2e- und 3e-MOs, die deshalb einen nicht so ausgeprägten δ - und π -Bindungscharakter aufweisen wie in weniger abgeflachten pyramidenförmigen Fragmenten (z. B. in (triphos)M). Die tiefer liegenden Orbitale haben vorwiegend Ligandcharakter. Das LUMO, $2a_1$, ist ein wichtiges σ -bindendes Hybridorbital mit $(n+1)s$ - und $(n+1)p$ -Metallorbital-Charakter.

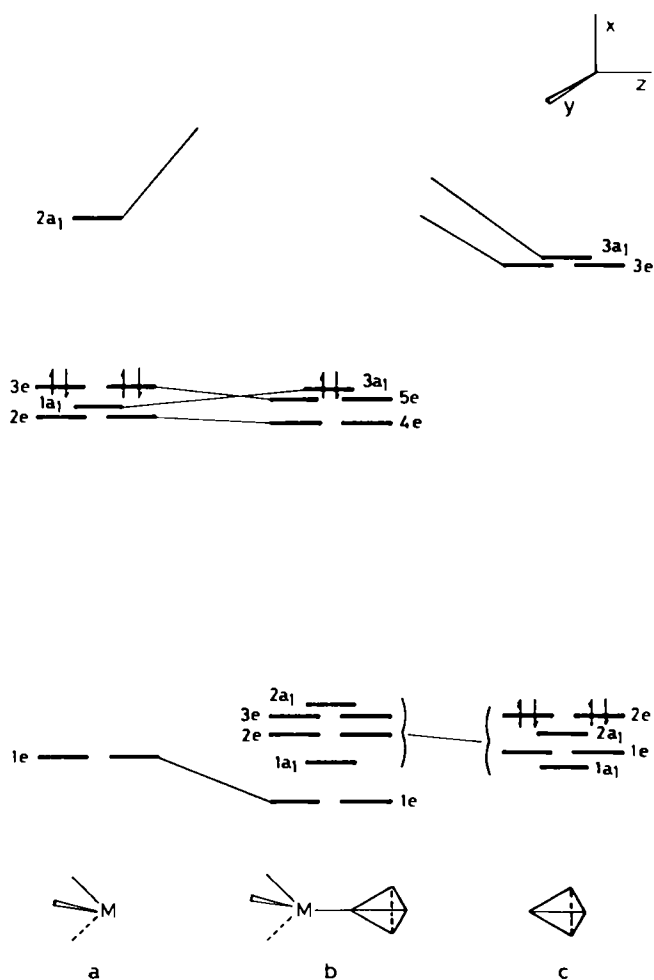


Fig. 2. MO-Korrelationsdiagramm für $[LM(\eta^1-P_4)]$ -Komplexe (C_{3v} -Symmetrie). a, b, c siehe Text.

Diesem MO-Korrelationsdiagramm (Fig. 2) liegen wie den Diagrammen in den Figuren 5 und 10 extended-Hückel(EH)-Rechnungen zugrunde^[22], die mit von uns erstellten Programmen – in Anlehnung an von Hoffmann et al.^[9, 10, 19–22] beschriebene Verfahren – durchgeführt wurden. Die Parameter entstammen den gleichen oder anderen Quellen^[23]. Die Berechnungen wurden sowohl iterativ bis zur Selbstkonsistenz in Ladung und Konfiguration („self-consistency in charge and configuration“, SCCC) als auch nicht-iterativ für die Effekte geometrischer Verzer-

rungen durchgeführt. In den vereinfachten Molekülmodellen wurde das Triphosphan im $(np_3)M$ -Teil oder in ähnlichen LM-Fragmenten als Satz dreier entsprechend orientierter PH_3 -Gruppen idealisiert.

Der rechte Teil des MO-Schemas (Fig. 2c) zeigt die Energien der wichtigeren Orbitale des P_4 -Liganden, wobei den Berechnungen die verzerrte Geometrie, wie sie in $[(np_3)Ni(\eta^1-P_4)]$ verwirklicht ist, zugrundegelegt wurde. Selbst wenn man die kleine Abweichung von der T_d -Symmetrie berücksichtigt, ist diese Reihenfolge nicht die von Van Wazer et al. nach exakten Berechnungen für das isolierte P_4 -Molekül angegeben^[24]; die entsprechenden Energieniveaus liegen jedoch alle in einem engen Bereich.

Anders als man nach den Bindungslängen erwartet hätte (Abschnitt 2.1), ist keine der Valenzorbital-Wechselwirkungen der beiden Molekülfragmente (Fig. 2b) besonders stark. Wären die Orbitale beider Fragmente vollständig besetzt, würde sogar überhaupt keine Bindung resultieren. Wichtige stabilisierende Effekte für die Addukte sind aber dem sp -Hybridorbital des Metallatoms und zusätzlichen freien Orbitalen beider Fragmente zuzuschreiben. Anzeichen sprechen dafür, daß die leeren d -Orbitale am Phosphor für eine Umverteilung der Elektronendichte über das ganze Molekül wichtig sind. Diese Effekte lassen sich wegen des Fehlens verlässlicher Parameter für virtuelle Orbitale aber kaum in quantitativer Form fassen.

Der größte Beitrag zur Bindung in den P_4 -Addukten kommt vom $\sigma-2a_1$ -Orbital (Fig. 2b), das nicht nur z^2 - und z -Anteile des Metalls, sondern vor allem auch s - und z -Anteile des apicalen Phosphors enthält. Die bindenden und antibindenden π -Wechselwirkungen der beiden Fragmente heben sich gegenseitig weitgehend auf, so daß ihr Beitrag zur gesamten $MP(P_4)$ -Bindung nur gering (jedoch wesentlich größer als bei den $MP(np_3)$ -Bindungen) ist. Eine mit der Aufweitung des $NNiP(np_3)$ -Winkels einhergehende Annäherung des apicalen Stickstoffatoms – formal als NH_3 -Gruppe betrachtet – an das Metall verursacht eine starke Zunahme der Energie eines σ -Orbitals, das in bezug auf die $MP(P_4)$ -Bindung antibindend ist. Dies verdeutlicht erneut die Gültigkeit der 18-Elektronen-Regel.

Die wachsende Schwierigkeit, $[(np_3)M(\eta^1-P_4)]$ -Verbindungen beim Übergang von Nickel zu Palladium und Platin zu erhalten (die Platinverbindung konnte nach dem erprobten Syntheseverfahren noch nicht erhalten werden), ist vermutlich auf die Zunahme der Energiedifferenz der beteiligten Orbitale beider Fragmente zurückzuführen.

Die in den Elektronenspektren dieser d^{10} -Komplexe auftretende Bande bei $26\,000\text{--}27\,000\text{ cm}^{-1}$ kann einem $M \rightarrow L$ -Charge-Transfer(CT)-Übergang zugeschrieben werden. Die Abwesenheit von Banden wesentlich niedrigerer Wellenzahlen, wie sie in den Spektren der (η^3-P_3) -Komplexe (siehe Abschnitt 3.4) gefunden werden, stützt die Annahme, daß diese einen gewissen $d-d$ -Charakter haben.

3. Einkernige Metallkomplexe mit dem Liganden *cyclo*-Triphosphor

3.1. Synthese

Hydratisierte Cobalt(II)-Komplexsalze mit „nicht-kordinierenden“ Anionen wie BF_4^- reagieren mit weißem

Phosphor unter milden Bedingungen in Gegenwart von Triphosphanen je nach dem stöchiometrischen Verhältnis der Reaktanden zu einkernigen Sandwich- oder zweikernigen Tripeldecker-Sandwichkomplexen. Beide Arten von Komplexverbindungen enthalten die vom P_4 -Molekül stammende *cyclo*- P_3 -Gruppe als *trihapto*-Ligand, der entweder an ein Metallatom koordiniert ist oder als Brücke zwischen zwei Metallatomen fungiert. Die einkernigen Sandwichkomplexe werden mit weißem Phosphor im Überschuß in THF^[5,7] erhalten. Die Aquakomplexsalze werden dabei gewöhnlich in Ethanol, das Triphosphan in THF eingesetzt. Die Komplexe sind zwar luftbeständig, in organischen Lösungsmitteln jedoch nur begrenzt stabil.

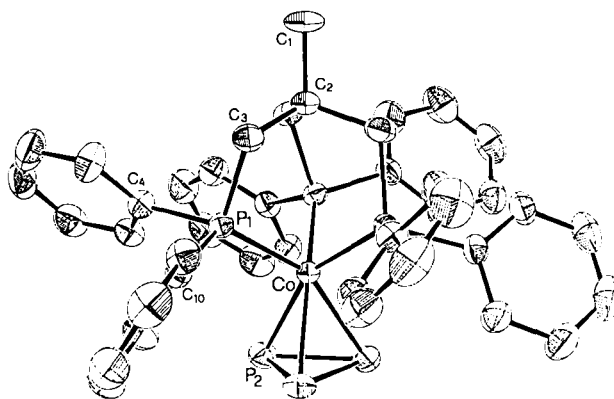


Fig. 3. Perspektivische Darstellung von $[(triphos)Co(\eta^3-P_3)]$ im Kristall.

Die Struktur von $[(triphos)Co(\eta^3-P_3)]$ ^[7], die als typisch für diese Art von Komplexen gelten kann, ist in Figur 3 dargestellt. Das Metallatom ist von sechs Phosphoratomen koordiniert, wobei drei vom triphos-Liganden, die drei anderen von der *cyclo*- P_3 -Gruppe stammen. Diese zwei Sätze von Donoratomen sind – in Richtung der C_3 -Molekülachse gesehen – nahezu vollständig „auf Lücke“ angeordnet, was einer stark verzerrten oktaedrischen Koordination entspricht. Eine sehr ähnliche Molekülgeometrie weist die Verbindung $[(np_3)Co(\eta^3-P_3) \cdot 0.5 C_4H_8O]$ (Fig. 4) auf, wobei das np_3 -Stickstoffatom nicht koordiniert ist^[5]. Einfaches Abzählen der Elektronen, wie es in Abschnitt 3.2 genauer beschrieben ist, verdeutlicht, daß durch das Entfernen des Stickstoff-Elektronenpaars aus der Koordinationssphäre des Metallatoms dieses eine 18-Elektronenkonfiguration erreicht.

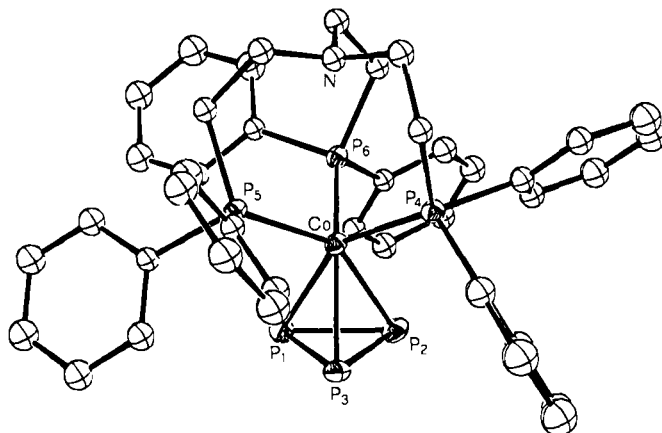


Fig. 4. Perspektivische Darstellung von $[(np_3)Co(\eta^3-P_3)]$ im Kristall.

Die Rhodium- und Iridiumanaloga zu $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$ wurden durch Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ bzw. $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$ mit P_4 in Gegenwart von triphos hergestellt. Diese Komplexe sind sowohl untereinander als auch mit dem Cobaltkomplex isomorph^[6].

Ausgehend von $[\text{MCl}_2(\text{PBu}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) konnten die ersten kationischen Sandwichkomplexe von *cyclo*- P_3 mit der Formel $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-P}_3)]^+$ erhalten werden^[15]. Die Strukturbestimmung^[15,25] der BF_4^- -Salze, die untereinander isomorph sind, ergab, daß sie zwar sehr ähnlich wie die Co-, Rh- und Ir-Neutralkomplexe koordiniert sind, doch zeigen die MP- und PP-Abstände signifikante Abweichungen zwischen beiden Verbindungsklassen. Ausgewählte Strukturdaten für alle einkernigen Komplexe sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die wesentlichen Strukturmerkmale werden in Abschnitt 3.3 anhand einer vereinfachten Bindungsbetrachtung diskutiert.

Tabelle 1. Strukturdaten der einkernigen Komplexe $[\text{LM}(\eta^3\text{-P}_3)]$ [a, b].

Verbindung	MP(L)	Abstand MP(P ₃)	PP	PMP [c]	Winkel PMP [d]	Lit.
$[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$	2.186(1)	2.301(1)	2.141(2)	93.55(4)	55.43(5)	[7]
$[(\text{np}_3)\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$	2.254(9)	2.315(8)	2.135(6)	102.7(6)	54.9(2)	[5]
$[(\text{triphos})\text{Rh}(\eta^3\text{-P}_3)]$	2.294(1)	2.418(2)	2.152(2)	91.25(4)	52.86(5)	[6]
$[(\text{triphos})\text{Ir}(\eta^3\text{-P}_3)]$	2.277(2)	2.436(2)	2.159(4)	91.22(7)	52.60(8)	[6]
$[(\text{triphos})\text{Pd}(\eta^3\text{-P}_3)]\text{BF}_4$	2.37(1)	2.412(8)	2.115(8)	91(2)	52.0(1)	[15]
$[(\text{triphos})\text{Pt}(\eta^3\text{-P}_3)]\text{BF}_4$	2.339(8)	2.433(5)	2.155(9)	91(1)	52.6(3)	[25]

[a] L = triphos oder np_3 . [b] Es sind jeweils die Mittelwerte von Bindungslängen (chemisch äquivalenter Bindungen) [Å] und -winkeln [°] angegeben; die Standardabweichungen errechnen sich nach $[\sum \Delta_i^2 / (n - 1)]^{1/2}$ (n = Zahl der beobachteten Reflexe, Δ_i Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert). [c] Winkel unter Einbeziehung der P-Atome von L. [d] Winkel unter Einbeziehung der P-Atome von *cyclo*- P_3 .

Bei allen bisher erprobten Synthesemethoden für die einkernigen *cyclo*- P_3 -Verbindungen wird das Metallatom gegenüber den Ausgangsverbindungen reduziert. Die Mechanismen dieser Reaktionen konnten noch nicht gesichert werden. Es sei an dieser Stelle daran erinnert, daß schon früher eine *cyclo*- P_3 -Cobaltverbindung der Formel $[(\text{CO})_3\text{CoP}_3]$ auf andere Weise und unter drastischeren Bedingungen erhalten wurde^[3].

3.2. MO-Beschreibung der Bindungsverhältnisse

Unter den möglichen Näherungen zur Bindungsbeschreibung der einkernigen *cyclo*- P_3 -Derivate scheinen die beiden folgenden besonders geeignet zu sein. Auf den ersten Blick erscheint es günstig, diese Verbindungen als Derivate des tetraedrischen P_4 -Moleküls aufzufassen, in dem ein Phosphoratom durch eine LM- ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{L} = \text{triphos}, \text{np}_3$) oder eine LM^+ -Gruppe ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) ersetzt ist. Gemäß den von Wade aufgestellten Regeln^[26] sind solche Substituenten Dreielektronendonoren und in diesem Sinne dem Phosphoratom in P_4 , das sie ersetzen, äquivalent. Diese Näherung wurde von Dahl et al. in grundlegenden Arbeiten über Carbonylmittel-Verbindungen mit As_3 - oder As_2 -Liganden angewendet^[27,28]. Eine detaillierte Analyse ermöglicht die FMO-Näherung (siehe Abschnitt 2.2).

Das Orbitalkorrelationsdiagramm für einen $[\text{LM}(\eta^3\text{-P}_3)]$ -Komplex ist in Figur 5 dargestellt. Die Orbitale für das koronische LM-Fragment (Fig. 5a) wurden schon (Abschnitt 2.2, Fig. 2) beschrieben; hier wurden die Orbitale niedriger

Energie, die im wesentlichen den freien Elektronenpaaren am Triphosphanliganden zuzuschreiben sind, weggelassen. Auf der rechten Seite (Fig. 5c) sind die Orbitale der *cyclo*- P_3 -Gruppe gezeigt, die mit den Orbitalen des anderen Fragments in Wechselwirkung treten können. Dabei liegen die mit a'_1 und e' bezeichneten Orbitale in der Ringebene, während a''_2 und e'' π -Orbitale darstellen und senkrecht zu dieser Ebene angeordnet sind. Die Energieniveaus des Komplexes sind in Figur 5b abgebildet.

Im Unterschied zu den $\eta^1\text{-P}_4$ -Komplexen besteht bei den einkernigen $\eta^3\text{-P}_3$ -Verbindungen eine starke Wechselwirkung zwischen den höheren d-Block-Orbitalen $2e$ des LM-Fragments und den geeignet orientierten Orbitalen e'' der $\eta^3\text{-P}_3$ -Gruppe. Stabilisierende Einflüsse des sp-Hybridorbitals am Metallatom und zusätzlicher „virtueller“ Orbitale sind auch hier wichtig. Der beträchtliche Bindungsbeitrag der $(n+1)s$ - und $(n+1)p$ -Metallorbitale nimmt von

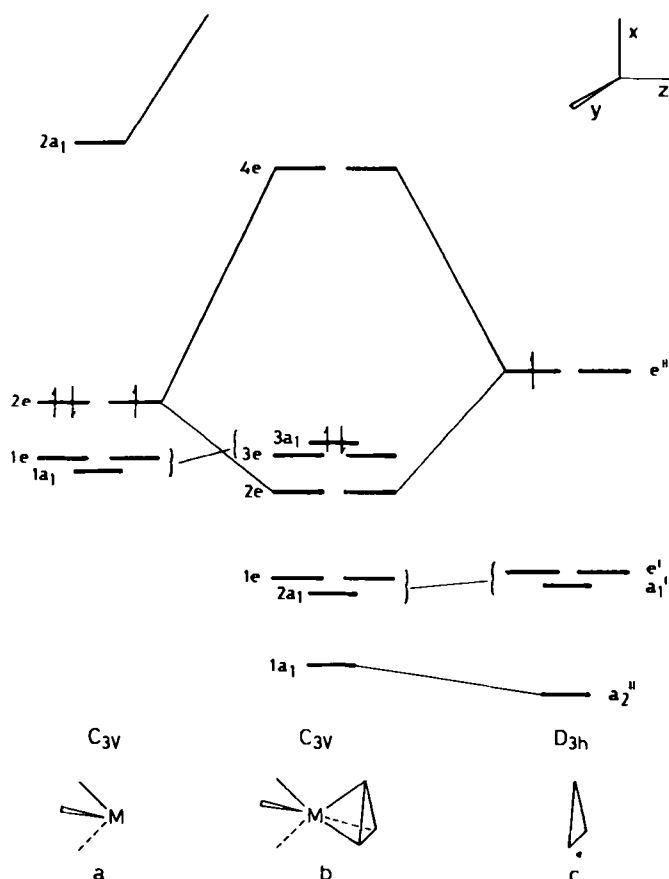


Fig. 5. MO-Korrelationsdiagramm für die Komplexe $[\text{LM}(\eta^3\text{-P}_3)]^{2+}$. a, b, c siehe Text.

den Komplexen mit 3d- zu denen mit 5d-Metallen zu. Der große HOMO-LUMO-Abstand ist qualitativ gut mit dem Diamagnetismus dieser Verbindungen und ihren Elektronenspektren (siehe Abschnitt 3.4), die Übergänge nur bei hohen Energien zeigen, zu vereinbaren.

Zum Elektronenzählen ist es nützlich, die $\eta^3\text{-P}_3$ -Gruppe als Dreielektronendonator anzusehen, und zwar sowohl bei den einkernigen als auch bei den zweikernigen Komplexen. Diese Annahme beruht darauf, daß die höchsten besetzten Orbitale der *cyclo*- P_3 -Gruppe, die die beste Überlappung mit den Orbitalen des anderen Fragments (oder der anderen Fragmente) aufweisen (a'_2 und e'' in Fig. 5c), mit drei Elektronen besetzt sind. Oder anders ausgedrückt: Nach dieser Annahme wird davon ausgegangen, daß alle einkernigen *cyclo*- P_3 -Derivate eine stabile 18-Elektronenkonfiguration haben; dabei stammen neun Elektronen vom Metall oder vom Ion, sechs von den freien Elektronenpaaren des Triphosphanliganden und die restlichen drei von der neutralen *cyclo*- P_3 -Gruppe^[*].

Nach iterativen SCCC-Berechnungen ist die Elektronendichte der *cyclo*- P_3 -Gruppe erhöht. Obwohl der exakte Betrag dieses Effekts möglicherweise nicht ganz verlässlich ist, da er zum großen Teil ein Artefakt des Rechenvorgangs sein könnte, sollte der Trend jedoch stimmen (dies wird auch durch einen Vergleich mit den Modellsystemen $[(\text{CO})_3\text{M}(\eta^3\text{-P}_3)]$ und $[\text{Cl}_3\text{M}(\eta^3\text{-P}_3)]$ deutlich). Demnach kann die allgemeine Verkürzung der PP-Abstände in diesen Verbindungen (Tabelle 1) im Vergleich zum isolierten P_4 -Molekül (2.21 \AA ^[18]) kaum einer verringerten elektrostatischen Abstoßung der freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen zugeschrieben werden. Viel eher ist eine Zunahme der bindenden und/oder Abnahme der antibindenden Wechselwirkungen innerhalb des Rings durch die Koordination an das Metall anzunehmen. Bemerkenswerterweise ist das Überlappungsintegral der $\text{MP}(\text{P}_3)$ -Bindung zwei- bis dreimal kleiner als das „normaler“ MP -Bindungen, z. B. solchen zwischen Metallatom und Phosphan-Donoratom (L). Das Überlappungsintegral der PP-Bindungen ist fast doppelt so groß wie das einer $\text{MP}(\text{L})$ -Bindung.

3.3. Strukturvergleich

Wenn wir uns jetzt den strukturellen Merkmalen der einkernigen Komplexe zuwenden, dann kann die im Vergleich zu den $\text{MP}(\text{L})$ -Bindungen längere $\text{MP}(\text{P}_3)$ -Bindung (s. Tabelle 1) eben diesem Unterschied in den Überlappungsintegralen zugeschrieben werden. Bemerkenswert ist die weitgehende Übereinstimmung der PP- und $\text{CoP}(\text{P}_3)$ -Abstände in den beiden Cobaltkomplexen $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$ und $[(\text{np}_3)\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (Tabelle 1), insbesondere in Anbetracht der Unterschiede ihrer $\text{CoP}(\text{L})$ -Bindungslängen (0.07 \AA) und ihrer durch die Phosphan-Donoratome gebil-

deten PCoP-Winkel (9°). Gerade diese Winkeldifferenz, d. h. die unterschiedliche „Pyramidalität“ der LM-Fragmente, sollte beträchtliche stereochemische Konsequenzen nach sich ziehen^[8,29]. Die Bindungsanforderungen des „starren“ *cyclo*- P_3 -Rings stehen der Realisierung der günstigsten Konformation für die LM-Fragmente im Wege. Tatsächlich ergaben Berechnungen an zwei Modellsystemen mit der je einem der beiden angeführten Komplexe entsprechenden Struktur ähnliche Bindungsverhältnisse. Vom triphos- zum np_3 -Derivat wird infolge ungünstigerer Beteiligung des 4s-Orbitals des Metalls eine geringfügige Abnahme des Überlappungsintegrals der $\text{CoP}(\text{P}_3)$ -Bindung gefunden; dies verursacht eine geringe (mittlere) Dehnung dieser Bindung im np_3 -Komplex.

In der Reihe der $\{(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-P}_3)\}$ -Verbindungen ($\text{M} = \text{Co, Rh, Ir}$) nimmt der PP-Abstand ebenfalls geringfügig (von 2.141 \AA auf 2.159 \AA) vom Komplex des 3d- zu dem des 5d-Metalls zu. Etwas mehr (ca. 0.11 \AA) vergrößert sich sowohl der $\text{MP}(\text{P}_3)$ - als auch der $\text{MP}(\text{triphos})$ -Abstand, geht man von der Cobalt- zur Rhodiumverbindung. Obwohl sich infolge der Lanthanoidenkontraktion die entsprechenden Abstände vom Rhodium- zum Iridiumkomplex nur wenig ändern, ist doch der folgende Trend interessant: der Aufweitung der $\text{MP}(\text{P}_3)$ -Bindung um ca. 0.02 \AA steht eine ebenso große Verkürzung der $\text{MP}(\text{triphos})$ -Bindung gegenüber. Eine ähnliche Beobachtung kann an den beiden kationischen Pd- bzw. Pt-Komplexen gemacht werden (Tabelle 1), obwohl beide sich von den entsprechenden neutralen Komplexen durch längere $\text{MP}(\text{triphos})$ -Abstände (um ca. 0.07 \AA) unterscheiden.

Ein solcher Trend deutet auf eine Konkurrenz zwischen den Konformationen hin, die jeweils von den beiden konischen Fragmenten – $(\text{triphos})\text{M}$ und $\text{M}(\text{P}_3)$ mit dem Metallatom als gemeinsamer Pyramidenspitze – bevorzugt werden. Welche Konformation die günstigere ist, sollte von den Eigenschaften des Metallatoms, z. B. seiner Größe und der Energie seiner Valenzorbitale, bestimmt sein; diese Eigenschaften ändern sich nicht linear von der ersten zur dritten Übergangsmetallreihe^[23]. Mit den angenäherten Atomparametern^[23] kann gezeigt werden, daß die wichtigen $\langle d(\text{M})/\text{P}(\text{P}_3) \rangle$ -Überlappungsintegrale nicht linear mit der Hauptquantenzahl der d-Orbitale variieren, sondern bei $\text{M} = \text{Rh}$ ein Maximum erreichen. Wegen der großen Zahl möglicher beteiligter Faktoren und der Unsicherheit der in die Rechnungen eingehenden Parameter können detaillierte Schlußfolgerungen über die Ursache obiger struktureller Abstufung aber kaum gezogen werden. Abschließend sei bemerkt, daß die extrem kurzen PP-Abstände (im Mittel 2.115 \AA) im kationischen Palladiumkomplex (Tabelle 1) einmal mehr auf die Bedeutung der elektronischen Anforderungen der Metallatome hinweisen.

3.4. Elektronenspektren

Der energieärmste Übergang, der im Elektronenspektrum vor den CT-Banden liegt, wird bei $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$ als Schulter bei ca. 24000 cm^{-1} beobachtet. Gemäß Figur 5b geben die energieärmsten Übergänge eine Vorstellung von der Energiedifferenz zwischen dem $2e\text{-}3a_1$ -Energiebereich und dem $4e$ -Niveau. Zusätzlich zu obigem Übergang wird beim Spektrum von $[(\text{np}_3)\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$ eine Schulter bei noch kleinerer Wellenzahl (20400 cm^{-1}) regi-

[*] Dieser Elektronenaufteilung liegt das Konzept einer geschlossenen 18-Elektronenkonfiguration zugrunde, das im allgemeinen nur schwer mit einer Beschreibung von Bindungen durch delokalisierte MOs in Einklang zu bringen ist. Im vorliegenden Fall können jedoch neun doppelt besetzte MOs, die vorwiegend für die geschlossene Schale um das Metallatom verantwortlich sind, identifiziert werden: Die $3e$ - und $3a_1$ -Orbitale in Figur 5b, die vorwiegend „Metallcharakter“ aufweisen, dazu die $1a_1$ - und $2e$ -Orbitale mit Metall- und $\pi(\text{P}_3)$ -Beiträgen und schließlich ein Satz von drei Orbitalen, die in Figur 5 nicht eingezeichnet sind und hauptsächlich den freien Elektronenpaaren des Phosphanliganden entsprechen.

striert. Man könnte diese entweder kleinen Änderungen der Energieniveaus zuschreiben – hervorgerufen durch die geringere „Pyramidalität“ des $(np)_3Co$ -Teils im Vergleich zum $(triphos)Co$ -Fragment – oder als einen Beitrag des unkoordinierten Stickstoffatoms zur axialen Ligandenfeldstärke im np_3 -Derivat verstehen. Wie im vorigen Abschnitt erwähnt, wird keiner dieser Effekte durch die Näherungsrechnungen vorhergesagt. Erwartungsgemäß sind aufgrund zunehmender Ligandenfeldstärke beim Übergang vom Cobalt- zum Rhodium- ($27\,000\text{ cm}^{-1}$) und vom Rhodium- zum Iridiumkomplex die Banden zu höherer Energie verschoben; im Spektrum des IR-Komplexes treten vor den CT-Banden (ca. $28\,000\text{ cm}^{-1}$) keine Absorptionen auf. Eine ähnliche Abstufung zeigen die Spektren der kationischen Derivate, wobei das Spektrum des Pd-Komplexes eine Schulter bei $22\,600\text{ cm}^{-1}$ und Banden im Bereich von $25\,500$ – $28\,500\text{ cm}^{-1}$ aufweist; im Pt-Komplex hingegen sind keine Banden unter $28\,000\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen^[30].

4. Tripeldecker-Sandwichkomplexe mit den Liganden *cyclo*-Triphosphor oder *cyclo*-Triarsen

4.1. Synthese und Struktur

Die zweikernigen Tripeldecker-Sandwichkomplexe mit *cyclo*-Triphosphor- oder in einigen Fällen mit *cyclo*-Triarsen-Liganden konnten bis jetzt nach folgenden Verfahren hergestellt werden:

a) durch Reaktion stöchiometrischer Mengen P_4 (oder As_4), hydratisierter Metallsalze und Phosphan in Lösung. Dabei wird im allgemeinen P_4 (oder As_4) als THF-Lösung eingesetzt, und die hydratisierten Metallsalze werden als Ethanollösung verwendet. Auf diese Weise sind nur symmetrische, d. h. gleiche „Sandwichhälften“ aufweisende Tripeldecker-Sandwichkomplexe zugänglich.

b) Reaktion eines einkernigen Komplexes $[(triphos)M(\eta^3-P_3)]$ ($M = Co, Rh, Ir$) mit einem hydratisierten Metallsalz oder einem Metallkomplex in Gegenwart des Phosphans. Im allgemeinen werden die Reaktanden in Dichlormethan gelöst, nur die hydratisierten Metallsalze werden als Ethanollösung verwendet. Mit dieser Methode lassen sich sowohl symmetrische wie unsymmetrische Komplexe herstellen; bei diesen können die Metallatome und/oder die äußeren Liganden verschieden sein.

c) Reduktion der nach den unter a) oder b) beschriebenen Methoden erhaltenen zweikernigen *cyclo*- P_3 -Komplexe, z. B. mit $NaBH_4$ in Aceton/Ethanol.

Nach dem Verfahren a) lassen sich die Komplexe $[(triphos)M-\mu-(\eta^3-P_3)M(triphos)](BF_4)_2$ ($M = Co, Ni$) aus äquimolaren Mengen $[Co(H_2O)_6](BF_4)_2$ bzw. $[Ni(H_2O)_6](BF_4)_2$ mit triphos und weißem Phosphor synthetisieren^[11]. Die BPh_4 -Salze, die sich allgemein gut für Strukturuntersuchungen eignen^[11,31], erhält man durch Zugabe von $NaBPh_4$ zu Acetonlösungen dieser Komplexe und Umkristallisation aus Aceton/Butanol. Die *cyclo*-Triarsen-Derivate $[(triphos)M-\mu-(\eta^3-As_3)M(triphos)]X_2$ (Solvens ($M = Co, Ni$; $X = BF_4, BPh_4$)) werden analog synthetisiert, wobei eine THF-Lösung von As_4 ^[11,32] verwendet wird. Die zweikernigen Palladiumkomplexe $[LPd-\mu-(\eta^3-P_3)PdL]X$ ($L = np_3, X = BF_4$; $L = triphos, X = BPh_4$) wurden durch Umsetzung von $[PdCl_2PBU_3]_2$ mit weißem Phosphor in Gegenwart des jeweiligen Liganden L hergestellt^[15].

Nach dem Verfahren b) können die Tripeldecker-Sandwichkomplexe $[(triphos)Co-\mu-(\eta^3-P_3)M(triphos)](BPh_4)_2$ (Solvens ($M = Co, Ni$)) aus dem einkernigen Cobaltkomplex $[(triphos)Co(\eta^3-P_3)]$ durch Reaktion mit äquimolaren Mengen $[Co(H_2O)_6](BF_4)_2$ bzw. $[Ni(H_2O)_6](BF_4)_2$ und triphos mit nachfolgender Zugabe von festem $NaBPh_4$ synthetisiert werden^[11]. $[(triphos)Co(\eta^3-P_3)]$ wurde auch mit den hydratisierten Salzen zweiwertiger Metalle in Gegenwart des Alkyl-substituierten tertiären Phosphans 1,1,1-Tris(diethylphosphinomethyl)ethan ($CH_3C(CH_2PEt_2)_3$, etriphos) umgesetzt, wobei Komplexe mit verschiedenen Liganden der Formel $[(triphos)Co-\mu-(\eta^3-P_3)M(etriphos)]X_2$ ($M = Fe, Co, Ni$; $X = PF_6, BPh_4$) entstehen^[33]; der Eisen-Cobalt-Komplex ist ein Tripeldecker-Sandwichkomplex mit 30 Valenzelektronen^[1].

Der Rhodiumkomplex $[(triphos)Rh(\eta^3-P_3)]$ reagiert mit hydratisierten Metallsalzen und triphos zu den Tripeldecker-Heterometallkomplexen $[(triphos)Rh-\mu-(\eta^3-P_3)M(triphos)]X_2$ (Solvens ($M = Co, Ni$; $X = BF_4, BPh_4$))^[34,35], die Metalle aus verschiedenen Übergangsmetallreihen in einem Komplex enthalten. Der genannte einkernige Rhodiumkomplex reagiert auch mit $[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$ bzw. $[Rh(CO)_2Cl]_2$ zum symmetrischen Dirhodiumkomplex $[(triphos)Rh-\mu-(\eta^3-P_3)Rh(triphos)]BPh_4 \cdot (CH_3)_2CO$ ^[35]. Ausgehend von $[(triphos)Ir(\eta^3-P_3)]$ wurde der „gemischte“ Iridium-Cobalt-Komplex $[(triphos)Ir-\mu-(\eta^3-P_3)Co(triphos)](BF_4)_2 \cdot CH_2Cl_2$ analog synthetisiert^[35].

Die einkernigen Eduktkomplexe, die als Synthesebausteine bei dem Verfahren b) dienen, werden unzersetzt in die zweikernigen Produktkomplexe eingebaut. Dies kann einerseits auf der wirksamen Abschirmung des η^3-P_3 -Teils durch die Phenylgruppen des triphos-Liganden beruhen, was die Reaktivität derart einschränkt, daß dissoziative Zersetzungen der Ausgangsverbindungen verhindert werden. Andererseits sind die Phosphoratome der *cyclo*- P_3 -Gruppe leicht anzugreifen, da sie eine beträchtliche Elektronendichte in energetisch günstigen Orbitalen aufweisen und zusätzlich über freie Orbitale relativ niedriger Energie verfügen. Erwähnenswert ist auch, daß sich die mittlere Oxidationszahl der bei der Aufbaureaktion beteiligten Metallatome nicht ändert. In dieser Hinsicht ähnelt die Bildung der zweikernigen Komplexe nach b) der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Synthese der P_4 -Addukte. Dagegen unterscheidet sie sich erheblich von den Reaktionen des Typs a), bei denen immer Redoxprozesse ablaufen und das P_4 -Molekül fragmentiert.

Viele der Tripeldecker-Sandwichkomplexe können in gewissem Ausmaß ohne Zersetzung oxidiert oder reduziert werden. So lassen sich die Komplexe $[(triphos)M-\mu-(\eta^3-E_3)M(triphos)]BPh_4$ ($M = Co, Ni$; $E = P, As$) durch Reduktion der entsprechenden Dikationen mit $NaBH_4$ erhalten^[11]. Diese Reaktionen zur Herstellung der Tripeldecker-Sandwichkomplexe wurde oben als Verfahren c) bezeichnet. Redoxreaktionen in Lösung wurden an einigen dieser Komplexe cyclovoltammetrisch studiert (siehe Abschnitt 4.3)^[36].

[*] Den Tripeldecker-Sandwichkomplexen läßt sich eine Valenzelektronenzahl (VEN) durch sinngemäße Erweiterung der für die einkernigen Komplexe genannten Kriterien (Abschnitt 3.2) zuordnen. Zum Beispiel hat der Cobalt-Nickel-Dikationkomplex $VEN = 32$, der Nickel-Nickel-Kationkomplex (siehe unten) $VEN = 34$.

Alle Tripeldecker-Sandwichkomplexe sind im Festzustand und fast alle auch in Lösung stabil – die Ausnahmen beschränken sich auf die unsymmetrischen Verbindungen mit Metallatomen aus unterschiedlichen Übergangsreihen. Der Nickel-Rhodium-Komplex mit VEN=32 und energetisch niedrig liegenden angeregten Zuständen ist besonders instabil.

Gemeinsam ist allen Tripeldecker-Sandwichkomplexen, daß die äußeren „Scheiben“ von triphos-, etriphos- oder np_3 -Liganden gebildet werden, während die innere Scheibe eine $cyclo-P_3$ - oder $cyclo-As_3$ -Gruppe ist. Jedes Metallatom ist stark verzerrt sechsfach koordiniert, und zwar an drei Phosphoratome des äußeren Liganden und an drei Atome der verbrückenden η^3-E_3 -Gruppe gebunden. Ein typisches Beispiel ist die Struktur des Dikations im Komplex $[(triphos)Ni-\mu-(\eta^3-P_3)Ni(triphos)](BPh_4)_2 \cdot 2.5(CH_3)_2CO$, die in Figur 6 gezeigt ist. In der Tat sind nämlich vier der acht Komplexe dieser Art, deren Struktur bestimmt wurde, isomorph mit dem Nickelkomplex, und zwar:

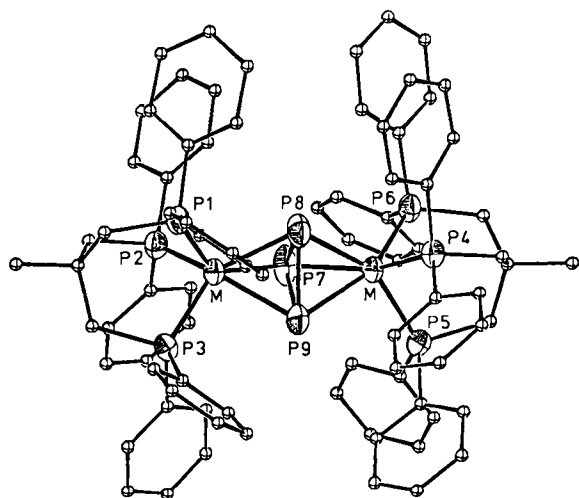
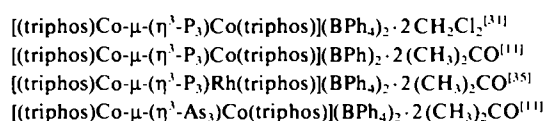


Fig. 6. Perspektivische Darstellung des Kations $[(triphos)Ni-\mu-(\eta^3-P_3)Ni(triphos)]^{2+}$ ($M = Ni$) im Kristall.

Obwohl das Dikation in keinem dieser Komplexe eine kristallographische Symmetrie aufweist, hat das innere Molekülgerüst annähernd C_3 -Symmetrie. Wie in Figur 7a gezeigt ist, sind die äußeren Liganden ca. 30° um die dreizählige Pseudo-Drehachse gegenüber der ekliptischen Stellung

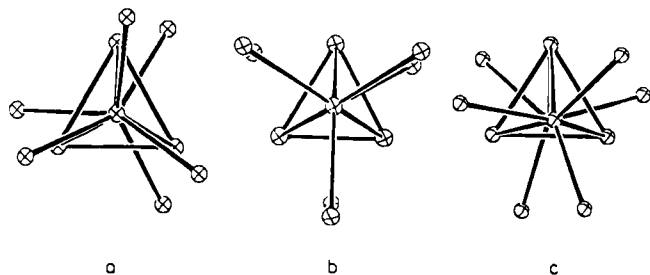


Fig. 7. Darstellung des inneren Gerüsts von $P_3MP_3MP_3$ -Tripeldecker-Sandwichkomplexen; Blickrichtung ist die Molekülachse, die die Metallatome miteinander verbindet. a) $[(triphos)Ni-\mu-(\eta^3-P_3)Ni(triphos)]^{2+}$; b) $[(triphos)Pd-\mu-(\eta^3-P_3)Pd(triphos)]^{2+}$; c) $[(triphos)Ni-\mu-(\eta^3-P_3)Rh(triphos)]^{2+}$.

gegeneinander verdreht. Dagegen sind die das „innere Dreieck“ bildenden drei Phosphoratome gegenüber denen einer der äußeren Scheiben fast ekliptisch angeordnet. Die Struktur des inneren Molekülgerüsts im Kation $[(etriphos)Fe-\mu-(\eta^3-P_3)Co(triphos)](PF_6)_2 \cdot CH_2Cl_2^{[33]}$ (Fig. 8) ähnelt weitgehend der Anordnung bei obigen Komple-

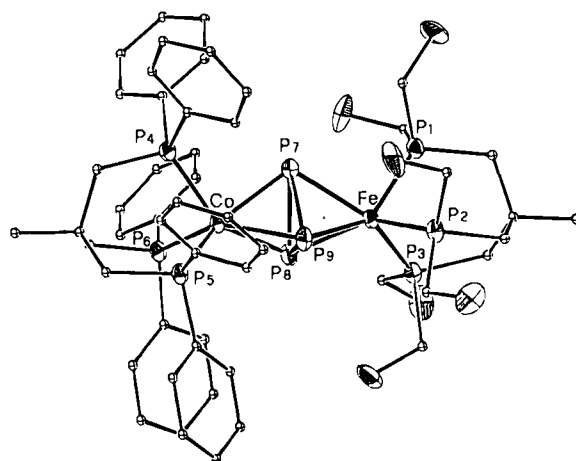


Fig. 8. Perspektivische Darstellung des Kations $[(etriphos)Fe-\mu-(\eta^3-P_3)Co(triphos)]^{2+}$ im Kristall.

xen, mit denen diese Eisen-Cobalt-Verbindung aber nicht isomorph ist. In den Komplexen $[LPd-\mu-(\eta^3-P_3)PdL]^+$ ($L = triphos, np_3$) liegen bisher die einzigen Beispiele für eine symmetrische Anordnung vor^[15,30]: die innere Scheibe steht zu den beiden äußeren auf Lücke, so daß jedes Metallatom eine verzerrt oktaedrische Koordination aufweist (Fig. 7b). Die Stickstoffatome der beiden np_3 -Liganden im 34 Valenzelektronen enthaltenden Kation $[(np_3)Pd-\mu-(\eta^3-P_3)Pd(np_3)]^+$ sind nicht koordiniert (Fig. 9), da sie im Mittel 3.32 Å von den Metallatomen entfernt sind^[30]. Die Struktur des Kations $[(triphos)Ni-\mu-(\eta^3-P_3)Rh(triphos)]^{2+}$ weicht signifikant von der idealisierten C_3 -Symmetrie

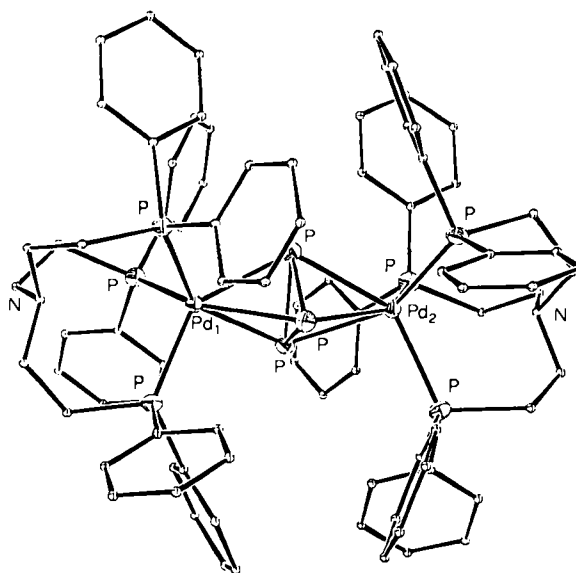


Fig. 9. Perspektivische Darstellung des Kations $[(np_3)Pd-\mu-(\eta^3-P_3)Pd(np_3)]^+$ im Kristall.

ab^[35]. Insbesondere bildet die $cyclo$ -Triphosphor-Einheit ein gleichschenkliges Dreieck, dessen Schwerpunkt nicht mehr auf der Verbindungslinie der beiden Metallatome

liegt, sondern entlang einer zu dieser Linie senkrechten Ebene verschoben ist (Fig. 7c). Die wichtigsten Strukturdaten für die zweikernigen Komplexe sind in Tabelle 2 enthalten; sie werden im Zusammenhang mit dem im folgenden Abschnitt diskutierten Bindungsmodell für diese Verbindungen in Abschnitt 4.4 eingehender betrachtet.

wich-Scheiben auf Lücke angeordnet sind, kann aber auf die meisten Tripeldecker-Sandwichkomplexe, die C_3 -Symmetrie haben, mit nur kleinen Änderungen angewendet werden. Die Energieniveaus der beiden LM-Fragmente, die einen ziemlich großen Abstand von 3.8–4.3 Å haben, sind auf der linken Seite gezeigt (Fig. 10a): die von den

Tabelle 2. Strukturdaten der Tripeldecker-Sandwichkomplexe $[LM-\mu-(\eta^3-E_3)M'L']^{n+}$ [a, b].

Verb.	M,M'	VEN	MP(L,L')	ME	Abstand	MM'	EE	Winkel	Lit.
								PMP [c] EME	
1	Fe,Co	30	2.20	2.29	3.80	2.23	91.4	58.1	[33]
2	Co,Co	31	2.23	2.31	3.86	2.18	93.5	56.3	[31]
3	Co,Ni	32	2.24	2.33	3.93	2.16	93.4	55.3	[11]
4	Ni,Ni	33	2.25	2.35	3.99	2.16	94.7	54.7	[11]
5	Co,Rh	31	2.22	2.31	3.87	2.20	92.9	56.7	[35]
6	Ni,Rh	32	2.21–2.34	2.31–2.56	4.04	2.15–2.31	88–95	52–59	[35]
7	Pd,Pd	34	2.38	2.50	4.33	2.14	92.0	50.7	[15]
8	Co,Co	31	2.22	2.41	3.91	2.43	92.0	60.8	[11]

[a] L = etriphos, L' = triphos: 1; L = L' = triphos: 2–8; E = P: 1–7; E = As: 8. [b] Mit Ausnahme der stark verzerrten Verbindung 6 sind bei den Heterometall-Dikationen Mittelwerte für die Längen [Å] chemisch äquivalenter Bindungen und für die Bindungswinkel [°] angegeben. Aufgrund der Fehlordnung (3, 5) und der großen Ähnlichkeit in der Art der Koordination um beide Metallatome (1) wurde angenommen, daß $M = M'$ ist; Standardabweichungen wurden wie in Tabelle 1 angegeben berechnet; sie betragen im allgemeinen weniger als 0.01 Å bzw. 1°. [c] Winkel zwischen den P-Atomen von L bzw. L'.

4.2. MO-Beschreibung der Bindungsverhältnisse

Der wesentliche Teil des Orbital-Korrelationsdiagramms für eine $[LM-\mu-(\eta^3-P_3)ML]^{n+}$ -Modellverbindung ist in Figur 10 gezeigt. Es ist zwar für einen Komplex mit idealisierter D_{3h} -Symmetrie abgeleitet, bei der die Sand-

oberen und unteren d-Blöcken und von den höherliegenden sp-Hybridorbitalen einer LM-Einheit stammenden Orbitalgruppen sind leicht zu erkennen. Die wichtigsten *cyclo*- P_3 -Orbitale sind rechts gezeichnet (Fig. 10c). Die Valenzorbitale der zweikernigen Modellverbindung sind in Figur 10b dargestellt, wobei die Besetzung einem VEN-Wert von 33 entspricht; eine solche Elektronenkonfiguration liegt im Nickel-Nickel-Dikationkomplex vor.

Die wichtigste stabilisierende Wechselwirkung besteht zwischen den xz- und yz-Metallorbitalen, die zu den beiden e'' -Kombinationen des LM...ML-Systems beitragen, und den z-Phosphororbitalen, die den e'' -Orbitalsatz des *cyclo*- P_3 -Fragments bilden; die resultierenden besetzten Orbitale bilden den $1e''$ -Satz. Wechselwirkungen zwischen den Metallorbitalen und Orbitalen, die in der Ebene der *cyclo*- P_3 -Gruppe liegen, werden bei Verringerung des Abstands zwischen den beiden LM-Fragmenten auf unter ca. 3.8 Å zunehmend wichtiger. Insbesondere die Gruppe der im wesentlichen metallischen $2e''$ - $2a_1'$ -Orbitale erstreckt sich mit abnehmenden MM-Abstand über einen energetisch größeren Bereich, wogegen die $1a_1'$ - und $1e'$ -Kombinationen, die vorwiegend in der Ebene der *cyclo*- P_3 -Einheit lokalisiert sind, dabei stabilisiert werden. Auch Rotationen der LM- und P_3 -Fragmente um die dreizählige Achse beeinflussen die Energien dieser Orbitale. Der $3e'$ -Orbitalsatz – das HOMO bei den meisten dieser Komplexe – ist bezüglich der Wechselwirkungen zwischen den d-Orbitalen des Metalls und denen des Phosphors antibindend; er ist in der Ebene der *cyclo*- P_3 -Gruppe lokalisiert. Bei einem MM-Abstand, wie er im Nickel-Nickel-Dikationkomplex vorliegt, werden aus SCCC-Rechnungen 76% Metall- und 12% *cyclo*- P_3 -Anteile am HOMO erhalten, was qualitativ mit den elektrochemischen Daten übereinstimmt.

4.3. Magnetische Eigenschaften und Redoxverhalten

Das Redoxverhalten der Tripeldecker-Sandwichkomplexe wurde elektrochemisch untersucht^[36]. Das Cyclovoltammogramm des Dicobaltkomplexes $[(\text{triphos})\text{Co}-\mu-(\eta^3-$

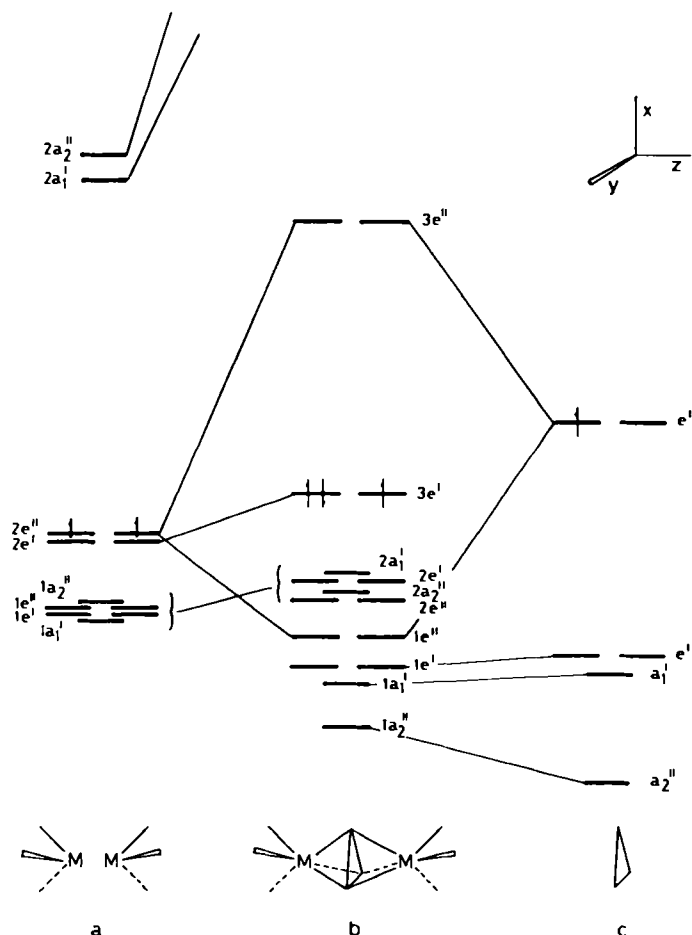


Fig. 10. MO-Korrelationsdiagramm für $[LM-\mu-(\eta^3-P_3)ML]^{n+}$ -Komplexe (D_{3h} -Symmetrie). a, b, c siehe Text.

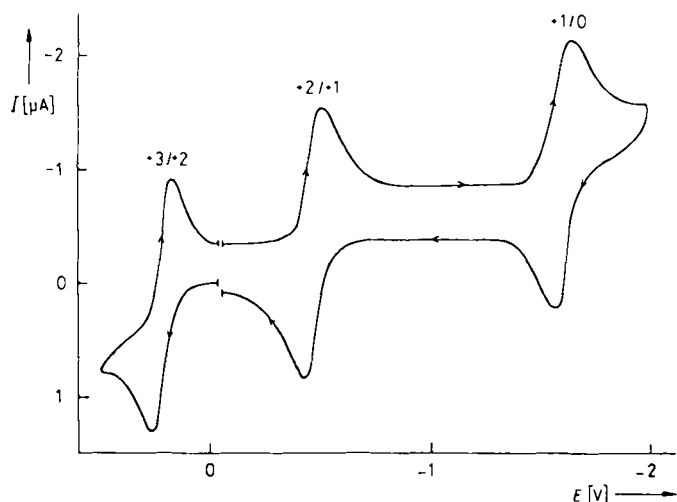


Fig. 11. Cyclovoltammogramm von $[(\text{triphos})\text{Co}-\mu-(\eta^3\text{-P}_3)\text{Co}(\text{triphos})](\text{BF}_4)_2$; Potential gemessen gegen Ag/Ag^+ (0.01 M).

$\text{P}_3\text{Co}(\text{triphos})](\text{BF}_4)_2$ zeigt Figur 11; danach sind am 31-Elektronen-Ausgangskomplex in Acetonitril eine Einelektronen-Oxidation und zwei Einelektronen-Reduktionen möglich. Es werden also VEN-Werte zwischen 30 und 33 durch Austritt oder Eintritt von Elektronen aus den bzw. in die $3e'$ -Orbitale (Fig. 10) erreicht. Das diamagnetische, hellgrüne Ion $[(\text{triphos})\text{Co}-\mu-(\eta^3\text{-P}_3)\text{Co}(\text{triphos})]^{3+}$ wurde in Lösung durch weitgehende Oxidation des Dikations bei kontrolliertem Potential erzeugt^[36]. Die Elektrodenpotentiale der Komplexe $[(\text{triphos})\text{M}-\mu-(\eta^3\text{-E}_3)\text{M}(\text{triphos})]^{2+}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$; $\text{E}=\text{P}, \text{As}$) sind Figur 12 zu entnehmen; sie zeigen folgende Merkmale: a) Nickelkomplexe werden bei höherem Potential oxidiert als Cobaltkomplexe. Dies stimmt mit der Abstufung der Ionisierungsenergien beider Metalle überein, die natürlich auch bei der Parametrisierung für die semiempirischen Berechnungen berücksichtigt wurden^[23]. b) *cyclo-As*₃-Komplexe werden leichter oxidiert als *cyclo-P*₃-Derivate. Dies entspricht den Erwartungen aus der Abstufung der Ionisierungsenergien für Atome der 5. Hauptgruppe und zeigt, daß die Natur des HOMOs in gewissem Ausmaß von den Eigenschaften der *cyclo-E*₃-Gruppe beeinflusst wird.

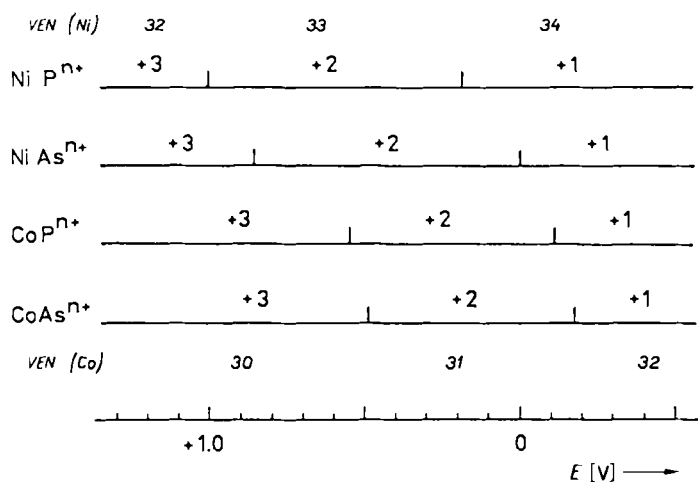


Fig. 12. Elektrodenpotentiale für die Redoxübergänge der Tripeldecker-Sandwichkomplexe (abgekürzte Schreibweise, z. B.: NiP^{n+} für $[(\text{triphos})\text{Ni}-\mu-(\eta^3\text{-P}_3)\text{Ni}(\text{triphos})]^{n+}$, etc.). VEN=Zahl der Valenzelektronen; Potential gemessen gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE).

Die magnetischen Eigenschaften der von den 3d-Metallen gebildeten Tripeldecker-Sandwichkomplexe lassen sich wie folgt verstehen: a) Das $3e'$ -Niveau unterscheidet sich energetisch stark von den tieferen Niveaus und vom folgenden $3e''$ -Niveau. Nach den Elektronenspektren ist zu vermuten, daß die erste dieser Energielücken entweder von den Näherungsrechnungen zu klein wiedergegeben wird oder daß sie ein ungeeigneter Indikator für die Energieunterschiede zwischen den tatsächlichen Molekülzuständen ist, die von Ein-Elektronenkonfigurationen herrühren. b) In den diamagnetischen Tripeldecker-Sandwichkomplexen mit $\text{VEN}=30$ oder 34 ist das doppelt entartete $3e'$ -Niveau unbesetzt bzw. voll aufgefüllt. c) In den paramagnetischen Komplexen mit $\text{VEN}=31$ bis 33 , die einen Dublett- ($\text{VEN}=31$ oder 33) oder Triplett-Grundzustand ($\text{VEN}=32$) haben, wird der $3e'$ -Orbitalsatz zunehmend aufgefüllt.

Das magnetische Verhalten der 32-Elektronen-Komplexe, die von den 4d- oder 5d-Metallen gebildet werden, wie z. B. das verzerrte Nickel-Rhodium-Derivat (Fig. 7c), weicht von diesen allgemeinen Trends ab. Hierauf wird in Abschnitt 4.6 näher eingegangen.

4.4. Strukturmerkmale

Vor einer Diskussion der Strukturdaten (Tabelle 2) dieser Tripeldecker-Sandwichkomplexe muß darauf hingewiesen werden, daß in den Gittern aller bisher untersuchten heteronuklearen Komplexe (mit Ausnahme des Eisen-Cobalt-Komplexes, dessen Kation stark asymmetrisch ist, vgl. Fig. 8) die Position des Komplexkations von einer zweifachen Orientierungsfehlordnung beeinflusst ist. Diese wirkt sich so aus, daß jede Metall-Position mit fast gleicher Wahrscheinlichkeit von jedem der beiden Metallatome besetzt wird. Aus diesem Grund sind für die Bindungslängen und -winkel an den beiden Metallzentren nur Mittelwerte zu erhalten.

Aus den in Tabelle 2 zusammengestellten Daten läßt sich ablesen, daß bei den Komplexen der 3d-Metalle mit zunehmendem VEN-Wert von 30 bis 33, d. h. bei den Eisen-Cobalt-, Cobalt-Cobalt-, Cobalt-Nickel- und Nickel-Nickel-Dikationkomplexen, sowohl die $\text{MP}(\text{P}_3)$ -Abstände von 2.29 \AA auf 2.35 \AA als auch die $\text{MP}(\text{L})$ -Abstände von 2.20 \AA auf 2.25 \AA leicht zunehmen (in der gleichen Reihenfolge nehmen auch die MM -Abstände, und zwar von 3.80 \AA auf 3.99 \AA zu). Bemerkenswert ist, daß nach den Metallatomradien ein genau entgegengesetzter Gang zu erwarten wäre. Die PP -Abstände in der *cyclo-P*₃-Gruppe zeigen eine gegenläufige Abstufung: sie nehmen mit der Zunahme des VEN-Werts von 30 auf 33 von 2.23 \AA auf 2.16 \AA ab. Diese Abnahme ist darüber hinaus nicht linear, da die Kontraktion zwischen $\text{VEN}=30$ und $\text{VEN}=32$ am stärksten ist.

Daß die $\text{MP}(\text{P}_3)$ -Abstände mit dem VEN-Wert zunehmen, liegt am antibindenden Charakter des HOMO bezüglich dieser MP-Wechselwirkungen. Die Abstufungen bei den anderen Abständen sind jedoch weniger leicht zu verstehen, da die Zahl der möglicherweise eine Rolle spielenden Wechselwirkungen groß ist. SCCC-Berechnungen, bei denen eine starre Geometrie für die Modellkomplexe vorgegeben wurde ($\text{VEN}=30\text{--}33$: Dikation; $\text{VEN}=34$: Monokation), konnten zeigen, daß das Überlappungs-

tegral für alle MP-Bindungen mit zunehmender VEN abnimmt, während das der PP-Bindungen leicht zunimmt. Diese Resultate stimmen zwar mit den beobachteten Strukturen überein, können aber (mit Ausnahme der Abstufung der PP(P₃)-Abstände) nicht auf einige wenige dominierende Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Eine komplementäre Information konnte aus Berechnungen erhalten werden, bei denen sowohl der LM...ML- als auch der PP-Abstand systematisch variiert wurde. Sie ergaben, daß eine Abnahme des Metall-Metall-Abstands eine beträchtliche Zunahme antibindender Wechselwirkungen der Valenzorbitale zwischen den Metallatomen und der *cyclo*-P₃-Gruppe zur Folge hat. Diese Wechselwirkungen werden durch eine Zunahme der Größe des η³-P₃-Rings etwas abgeschwächt. Dies könnte die Abstufung der PP-Abstände verständlich machen, vorausgesetzt die Kontraktion der MP(P₃)-Bindungen mit abnehmender VEN wäre der dominierende Faktor.

Wie bei den einkernigen sind auch bei den zweikernigen Komplexen die Abstände zwischen den Atomen der *cyclo*-P₃-Gruppe (Tabelle 2) kleiner als der PP-Abstand im isolierten P₄-Molekül mit 2.21 Å^[18] (die verzerrte Struktur des Nickel-Rhodium-Komplexes^[35] bleibt hier unberücksichtigt). Diese Verkürzung ist wahrscheinlich eher auf eine Abnahme der antibindenden Wechselwirkungen zwischen den Phosphoratomen zurückzuführen als auf eine Verschiebung von Elektronendichte von der inneren Scheibe zur Peripherie des Komplexes. Das Überlappungsintegral der PP-Bindung nimmt um ca. 30% vom P₄-Molekül zur an ein Metallatom gebundenen *trihapto-cyclo*-P₃-Gruppe zu, geht also mit der Abnahme der Bindungslänge parallel. Bei den zweikernigen Komplexen ist dieses Überlappungsintegral noch etwas größer als bei den einkernigen.

Der mittlere AsAs-Abstand von 2.43 Å in [(triphos)Co-μ-(η³-As₃)Co(triphos)](BPh₄)₂ (8 in Tabelle 2) stimmt mit dem im As₄-Molekül^[18] und auch mit dem in einem Organocyclotriarsan^[37] überein; er ist jedoch länger als der Abstand, der in [As₃Co(CO)₃] gefunden wurde^[27].

Bei den Tripeldecker-Sandwichkomplexen mit Metallatomen aus verschiedenen Übergangsmetallreihen sollten sich die Bindungslängen in der Umgebung der beiden Metallatome beträchtlich unterscheiden. Wegen der schon erwähnten Fehlorderungen im Gitter konnten diese Unterschiede bisher nicht direkt beobachtet werden, doch sollten einige hieraus resultierende Effekte, z. B. eine ungewöhnliche Form der thermischen Ellipsoide bei den Atomen in der Koordinationssphäre der Metalle, bemerkbar sein. Solche Anomalien konnten aber nicht gefunden werden (siehe z. B. Verbindung 5 in Tabelle 2). Was die Position der inneren Scheibe im Komplex angeht, so ist nach obigen Resultaten zu vermuten, daß die Wechselwirkungen dieser Gruppe mit den äußeren Komplexfragmenten größer sind, wenn sie sich näher am schwereren Metallatom befindet; nach Bindungsbetrachtungen an den entsprechenden einkernigen Komplexen hätte man das nicht erwartet. Berechnungen an einer Cobalt-Rhodium-Modellverbindung konnten tatsächlich zeigen, daß das Energieminimum bei Translation der inneren Scheibe auf der Metall-Metall-Achse nahe am Mittelpunkt dieser Achse liegt (es ist sogar geringfügig zur Seite des schwereren Metallatoms verschoben).

Ein interessantes Problem stellt sich bezüglich der Konformation der Tripeldecker-Sandwichkomplexe, da erstens die Stellung der drei Scheiben zueinander nicht bei allen Komplexen gleich ist und zweitens am häufigsten jene Konformation auftritt, bei der die drei Scheiben auf der dreizähligen Pseudo-Molekülachse gegeneinander scheinbar willkürlich verdreht sind.

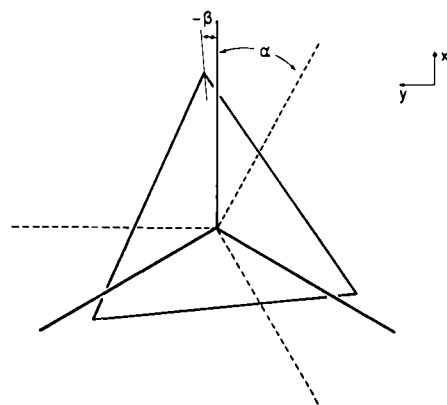


Fig. 13. Schematische Darstellung des inneren Gerüsts eines Tripeldecker-Sandwichkomplexes in Blickrichtung der pseudo-dreizähligen Achse: Die Winkel α und β geben die Verdrehung einer der äußeren Scheiben bzw. der inneren Scheibe gegenüber der Bezugsposition der zweiten äußeren Scheibe an.

Die zur Beschreibung dieser Rotationen verwendeten Winkel sind in Figur 13 definiert. Wie bereits festgestellt wurde, nehmen die meisten der in Tabelle 2 aufgelisteten Komplexe eine Konformation ein, die etwa der in Figur 7a wiedergegebenen entspricht, wobei $\alpha \approx 30^\circ$ und $\beta \approx 0^\circ$ betragen. Ausnahmen bilden die Komplexe 6 und 7 der Tabelle 2, deren inneres Gerüst in Figur 7c bzw. 7b dargestellt ist.

Schließt man Gittereffekte aus – nicht alle der Verbindungen mit einer Anordnung gemäß Figur 7a sind isomorph –, so sind die möglichen Faktoren, die die gegenseitige Orientierung der drei Scheiben bedingen, nichtbindende Wechselwirkungen innerhalb des Kations sowie elektronische Bindungseffekte.

Tatsächlich kommen zahlreiche Substituenten an den Phosphoratomen der äußeren Liganden in engen Kontakt, doch ist keiner der Abstände sehr kurz. Hier muß betont werden, daß sich die Konformation des triphos-Liganden bei den einkernigen und zweikernigen Komplexen unterscheidet; in letzteren werden die Phenylgruppen (bei einigen Kohlenstoffatomen bis zu 1 Å) vom Zentralteil weg verschoben. Die oben erwähnten Wechselwirkungen legen wahrscheinlich die gegenseitige Orientierung der äußeren Schichten fest (diese könnten den Winkel α auf einen Betrag von 30° nicht nur in den fünf isomorphen Verbindungen 2–5 und 8 der Tabelle 2 festlegen, sondern auch in der Nickel-Rhodium-Verbindung 6, die sich davon durch andere strukturelle Merkmale unterscheidet; vgl. Fig. 7 und Tabelle 2). Dagegen scheinen zusätzliche kurze Kontaktabstände (< 3.5 Å) zwischen den Atomen der inneren Schicht und den Phenyl-Kohlenstoffatomen in *ipso*-Positionen die Anordnung aller drei Scheiben festzulegen. Gerade diese Wechselwirkungen scheinen die Ursache dafür zu sein, daß das Heteroligand-Dikation [(triphos)Fe-μ-(η³-P₃)Co(triphos)]²⁺, das einen kurzem MM-Abstand aufweist (Tabelle 2), die gleiche Konformation (Fig. 7a und 8)

hat wie die meisten Homoligand-Dikationen. Die höhere Symmetrie des inneren Gerüsts der PdPd-Komplexe (Fig. 7b und 9) könnte auf der Abwesenheit aller oben genannten sterischen Hinderungen beruhen, was wiederum eine Folge der sehr langen PdP-Abstände (vgl. Tabelle 2) ist.

Der mögliche Einfluß elektronischer Faktoren auf die Konformation der Tripeldecker-Sandwichkomplexe wurde an Modellverbindungen untersucht, wobei die Energiebarrieren für die Rotation der drei Fragmente um die Molekülachse betrachtet wurden. Zusammenfassend ergibt sich daraus, daß eine Anordnung mit D_{3h} -Symmetrie sowohl bezüglich der Gesamtenergie als auch der Überlappungsintegrale der MP-Bindungen begünstigt sein sollte. Die Rotationsbarrieren vergrößern sich mit dem VEN-Wert jeweils nur um einen geringen Betrag. Deshalb sollte sich ein 34-Valenzelektronen-Komplex, wie z. B. die Dipalladiumverbindung, aus elektronischen Gründen allein nicht wesentlich von den anderen Komplexen unterscheiden^[1]. Die Höhe der Rotationsbarriere für die innere Scheibe nimmt bei festgelegtem LM...ML-Gerüst mit zunehmendem Winkel α ständig ab (Fig. 14a und 14b) und wird für $\alpha=60^\circ$ sehr klein. Höhe und Form dieser Barrieren hängt stark von der Orientierung der PH_3 -Gruppen im Modellmolekül in bezug auf ihre MP-Achsen ab (Fig. 14c); bei geeigneter Orientierung dieser Gruppen erhält man ein Energieminimum für die experimentell gefundene Konformation. Diese Feststellung unterstreicht, daß nichtbindende Wechselwirkungen für die Konformation dieser Verbindungen wichtiger sind als Bindungseffekte. Insbesondere wird deutlich, daß bei einer gründlicheren Näherung für dieses Problem die sterischen Erfordernisse der Phosphanliganden nicht vernachlässigt werden sollten.

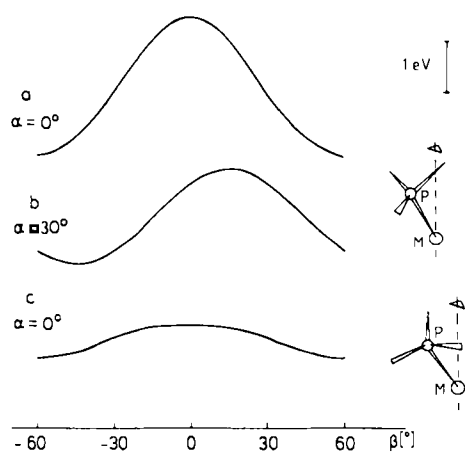


Fig. 14. Rotationsbarrieren für die *cyclo*-Triphosphor-Gruppe um die dreizählige Achse der Tripeldecker-Sandwichkomplexe bei festem LM...ML-Gerüst. Die Orientierung der PH_3 -Gruppen um die MP-Verbindungsachse (Zeichnungen rechts: a) und b) 60° gegenüber c) verdreht) entspricht einer D_{3h} -Symmetrie des Modellmoleküls bei $\alpha=0^\circ$.

[*] Zusätzlich zu den schon oben erwähnten $1a'_1$ - und $1e'_1$ -Orbitalen (Fig. 10b) und den Orbitalen des d-Blocks, $2e''$ - $2a'_1$, haben die durch die Rotation am meisten beeinflussten Orbitale einen hohen MP(L)-Bindungsanteil. Wenn man berücksichtigt, daß das „Kippen“ („tilting“ [21]) der obersten besetzten, entarteten Orbitale der ML-Fragmente bei der Bildung der zweikernigen Komplexe teilweise unterbleibt und daß reine π -Kombinationen keine Rotationsbarrieren mit sich bringen, ist es nicht überraschend, daß die Höhe der Rotationsbarriere wesentlich von den closed-shell-Wechselwirkungen zwischen den MP(L)-Bindungen und der *cyclo*- P_3 -Einheit bestimmt werden.

4.5. Spektroskopische Eigenschaften

Die wesentlichen Merkmale in den Elektronenspektren der von den 3d-Metallen gebildeten Tripeldecker-Sandwichkomplexe lassen sich verstehen, wenn man zunächst die Spektren der Verbindungen mit den „extremen“ VEN-Werten 30 und 34 betrachtet. Banden im Bereich von 11000 – 17000 cm^{-1} im Spektrum (Fig. 15a) der einzigen

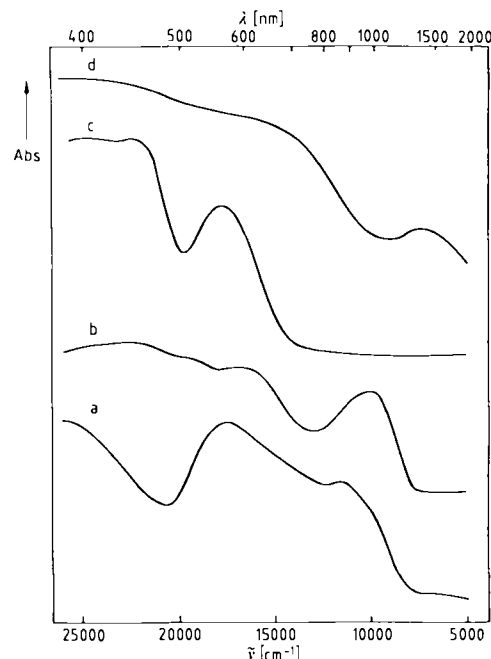


Fig. 15. UV-Reflexionsspektren ausgewählter Tripeldecker-Sandwichkomplexe (VEN in Klammern):

- a) $[(\text{etripfos})\text{Fe}-\mu-(\eta^3\text{-P}_3)-\text{Co}(\text{triphos})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (30);
- b) $[(\text{triphos})\text{Ni}-\mu-(\eta^3\text{-P}_3)-\text{Ni}(\text{triphos})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (33);
- c) $[(\text{triphos})\text{Ni}-\mu-(\eta^3\text{-P}_3)-\text{Ni}(\text{triphos})](\text{BPh}_4)_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (34);
- d) $[(\text{triphos})\text{Ni}-\mu-(\eta^3\text{-P}_3)-\text{Rh}(\text{triphos})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (32).

zur Verfügung stehenden 30e-Verbindung^[33] sollten infolge von Übergängen aus den $2e''$ - $2a'_1$ -Einelektronenniveaus (Fig. 10b) zum $3e'$ -Niveau, dem LUMO in einer solchen Verbindung, hauptsächlich d-d-Charakter haben. Die d-d-Banden geringster Energie (17000 – 22000 cm^{-1}) in den Spektren der 34e-Monokationen^[11] (ein repräsentatives Beispiel ist in Fig. 15c gezeigt) sind einem Übergang $3e' \rightarrow 3e''$ zuzuschreiben (solche Banden werden beim Übergang von 3d- zu 4d-Metallkomplexen beträchtlich in Richtung höherer Energie verschoben^[30]). Beide Arten von Elektronenübergängen sind bei den Komplexen mit $\text{VEN}=31$ – 33 aktiv. Dies wird beim Vergleich des Spektrums in Figur 15b mit denen in 15a und 15c deutlich. Dabei ist zu berücksichtigen, daß a) sich die Bereiche der beiden Bandentypen nur geringfügig überlappen sollten (Fig. 15a und 15c), und daß b) sich beide Übergangsarten mit abnehmender VEN infolge der Abnahme der MP-Abstände und dem parallelen Anstieg der Metall-Ligand-Wechselwirkungen zu höherer Energie verschieben sollten.

Kürzlich wurde über die $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der beiden Tripeldecker-Sandwichkomplexe $[\text{LPd}-\mu-(\eta^3\text{-P}_3)\text{PdL}]\text{X}$ ($\text{L}=\text{triphos}$, $\text{X}=\text{BPh}_4$; $\text{L}=\text{np}_3$, $\text{X}=\text{BF}_4$; $\text{VEN}=34$) sowie der einkernigen Komplexe $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-P}_3)]\text{BF}_4$ ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$) berichtet^[15]. Diese zeigen

ein A_3X_3 -, jene ein A_3X_6 -Spektrum. Die große chemische Verschiebung der *cyclo*- P_3 -Phosphoratome nimmt von den einkernigen zu den zweikernigen Komplexen zu. Die Kopplungskonstante $^1J(M,P)$ ist für die *cyclo*- P_3 -Phosphoratome um mehr als eine Größenordnung kleiner als für die triphos-Phosphoratome. Eine solche Abnahme ist beim Übergang von einem σ - zu einem π -gebundenen System nicht ungewöhnlich^[15].

4.6. Eigenschaften von Komplexen mit VEN = 32

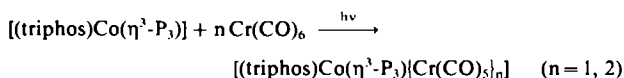
Die spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften der bisher synthetisierten 32e-Komplexe mit mindestens einem 4d- oder 5d-Metallatom unterscheiden sich signifikant von denen der isoelektronischen Komplexe, die ausschließlich von 3d-Metallen gebildet werden^[15]. Diese „gemischten“ Komplexe haben keinen Triplett-Grundzustand, wie er für eine $(3e')^2$ -Konfiguration zu erwarten wäre, sondern einen Singulett-Grundzustand, oder sie zeigen einen kleinen Restparamagnetismus. Außerdem enthalten ihre Elektronenspektren Banden von Übergängen ungewöhnlich niedriger Energie (Fig. 15d). Diese Eigenschaften wurden mit der bekannten Struktur des Nickel-Rhodium-Dikations unter Berücksichtigung der vorgeschlagenen Bindungsweise für zweikernige Komplexe in Beziehung gesetzt. Verallgemeinernd wurde angenommen^[35], daß die beobachtete Verzerrung (eine stabilisierende Jahn-Teller-Verzerrung, wobei die Symmetrie des inneren Gerüsts von C_3 nach C_2 erniedrigt wird; vgl. Fig. 7c) durch die im Vergleich zu den 3d-Metallen größere Ligandenfeldstärke und Spin-Bahn-Kopplungskonstante der schwereren Metallatome ausgelöst wird. Obwohl die EH-Berechnungen, die die abstoßenden Zwei-Elektronen- und höhere Terme im Hamilton-Operator nicht berücksichtigen, diese Frage vermutlich nicht endgültig beantworten können, geben sie doch folgenden Hinweis, der mit obiger Hypothese teilweise übereinstimmt: der Beitrag der verbrückenden Phosphoratome zum HOMO des Komplexes nimmt mit der Ordnungszahl des Metallatoms, d. h. mit zunehmend kovalenter Bindung, beträchtlich zu (von 3d- zu 4d-Metallen um ca. 100%). Diese Zunahme ist deshalb signifikant, weil die *cyclo*- P_3 -Gruppe an der Verzerrung den größten Anteil hat (Fig. 7c). Die bereits im Grundzustand verzerrte Molekülgeometrie und, wie den Elektronenspektren zu entnehmen ist, das Vorhandensein angeregter Zustände niedriger Energie könnten erklären, warum sich diese Komplexe bisher nur schwer synthetisieren lassen, warum die magnetischen Eigenschaften in gewissem Ausmaß vom Gegenion und sogar von der Herstellungsweise abhängen, und warum sich diese Komplexe in Lösung rasch zersetzen.

5. Addukte der einkernigen *cyclo*-Triphosphor-Metallkomplexe

Wie schon betont wurde, kann die an ein Metallatom als *trihapto*-Ligand gebundene *cyclo*- P_3 -Einheit Bindungen zu weiteren Metallatomen oder anderen Zentren mit Lewis-Säure-Eigenschaften bilden, mit anderen Worten, die einkernigen Metallkomplexe haben Lewis-Base-Charakter.

Diese Eigenschaft wurde genutzt, um aus den einkernigen *cyclo*- P_3 -Verbindungen die Tripeldecker-Sandwichkomplexe herzustellen (Abschnitt 4.1). Die Affinität dieser Monometall-*cyclo*- P_3 -Komplexe für Elektronenacceptoren wurde darüber hinaus in ihrer Reaktion mit Carbonylmetallkomplexen und ähnlichen Verbindungen untersucht.

Der in THF gelöste Komplex $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$ reagiert mit festem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bei UV-Bestrahlung gemäß folgender Gleichung:



Je nach Stöchiometrie und Reaktionsbedingungen^[7,38] entsteht der zweikernige oder der dreikernige Komplex. Eine Verbindung mit mehr als zwei an die *cyclo*- P_3 -Einheit gebundenen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen konnte auf diese Weise nicht erhalten werden.

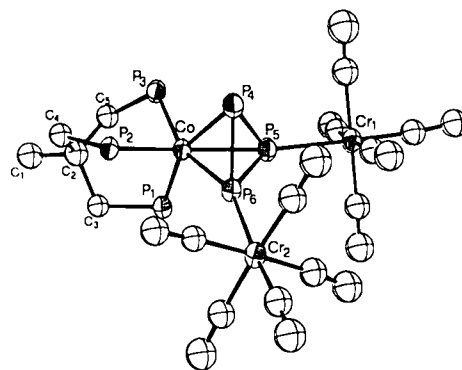


Fig. 16. Darstellung des Molekülgerüsts von $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)][\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ im Kristall.

Die Struktur von $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)][\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ zeigt Figur 16. Die Bindungslängen innerhalb der *cyclo*- P_3 -Gruppe bleiben gegenüber denen der Ausgangsverbindung praktisch unverändert^[7]. Die Chromatome befinden sich nicht in der Ebene des *cyclo*- P_3 -Liganden, sondern auf der dem Cobaltatom gegenüberliegenden Seite, wobei die beiden CrP -Bindungen mit der Normalen zu dieser Ebene Winkel von ca. 65° und 70° einschließen. Der CrP -Abstand, der von gleicher Größenordnung wie in phosphansubstituierten Chromkomplexen ist, und die CO-Valenzschwingungen deuten darauf hin, daß die Metall-Phosphor-Wechselwirkungen hier ähnlich sind wie in Phosphan-Komplexen^[7].

Ein vierkerniges Addukt, bei dem jedes Phosphoratom der *cyclo*- P_3 -Einheit von $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$ an ein weiteres Metallzentrum gebunden ist, konnte durch die Verwendung eines Metallfragments erhalten werden, das ähnliche elektronische Eigenschaften, aber geringere sterische Anforderungen aufweist als Pentacarbonylchrom. So reagiert $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$ in THF mit $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ unter UV-Bestrahlung zum Komplex $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_3$ ^[39]. Die Struktur der Verbindung gibt Figur 17 wieder. Auch bei diesem Tetrametallkomplex ist der Mittelwert der PP-Abstände im Vergleich zum Edukt nahezu unverändert. Die MnP -Bindungen sind aus der *cyclo*- P_3 -Ebene im Mittel fast um den gleichen Betrag herausgedreht wie die CrP -Bindungen im zuvor beschriebenen Trimetallkomplex.

Berechnungen auf EH-SCCC-Basis an der Modellverbindung $[\text{LCo}(\eta^3\text{-P}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5]$ zeigen, daß das Bindungs-

schema innerhalb des Valenzorbitalbereichs nicht wesentlich von dem des ursprünglichen Cobaltkomplexes abweicht, da das elektronegative $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment relativ niedrige besetzte Orbitale enthält, die sich für eine Wechselwirkung eignen. Damit ist der Diamagnetismus des

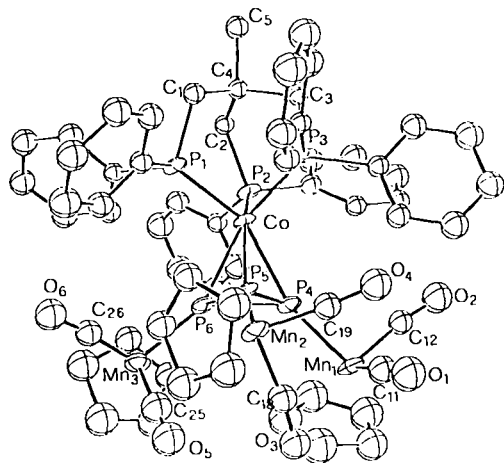


Fig. 17. Perspektivische Darstellung von $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ im Kristall.

Dichrom- und Trimanganaddukts verständlich, und die Elektronenspektren, die denen der einkernigen Cobaltkomplexe ähnlich sind, lassen sich erklären (Banden, die für die hinzugekommenen Chromophore charakteristisch sind, sind im Bereich der CT-Banden der Polymetallverbindungen zu erwarten). Obwohl in der Modellverbindung eine zusätzliche starke Bindung zwischen einem *cyclo*- P_3 -Phosphoratom und dem neuen Metallzentrum gebildet wird (das Überlappungsintegral für die CrP - ist fast so groß wie das für die $\text{CoP}(\text{L})$ -Bindung), und obwohl insgesamt eine Elektronendichteververschiebung zum Chromatom hin stattfindet, bleibt das Überlappungsintegral für die PP -Bindung fast so groß wie in der Ausgangsverbindung. Diese Berechnung wurde ohne Optimierung der Struktur durchgeführt. Unabhängige Berechnungen, bei denen der Winkel zwischen der CrP -Bindung und der dreizähligen Achse des Cobaltfragments variiert wurde, ergaben als energieärmste Konformation diejenige, die auch experimentell gefunden wurde. Aus diesem Grund ist anzunehmen, daß die Anordnung der koordinierten Gruppen in diesen Polymetalladdukten mehr von elektronischen Faktoren als von sterischen Effekten bestimmt wird.

Eines der neuesten Ergebnisse auf diesem Gebiet ist die Herstellung des Heterometall-Tripeldecker-Sandwichkomplexes $[(\text{triphos})\text{Co}(\text{P}_3)(\text{CuBr})_6(\text{P}_3)\text{Co}(\text{triphos})]$, der durch Umsetzung von $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$ in Dichlormethan mit einer Suspension von CuBr erhalten wurde^[40]. Die innere Scheibe wird hier von einem Sechseck aus Kupferatomen, dessen Seiten Brom-überbrückt sind, gebildet. Sie wird von den *cyclo*- P_3 -Gruppen der äußeren $(\text{triphos})\text{Co}(\text{P}_3)$ -Einheiten sandwichartig eingeschlossen (Fig. 18). Der innere Kern läßt sich auch als Cuboktaeder aus sechs Kupfer- und sechs Phosphoratomen beschreiben.

Trotz der bisher erzielten Erfolge auf diesem Gebiet bleibt noch eine Menge zu tun. Insbesondere die Mechanismen der wichtigsten Vorgänge und Bildungsreaktionen sind noch unklar. Für Synthesen bieten die Additionsreak-

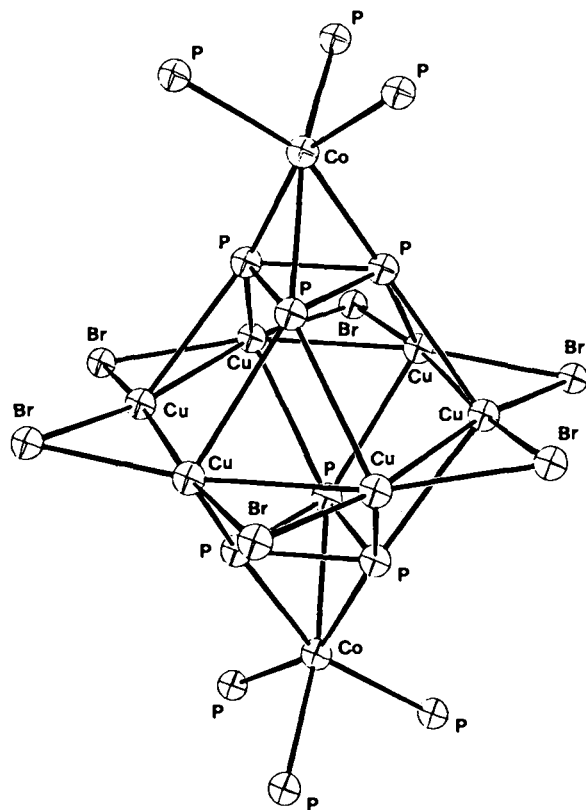


Fig. 18. Darstellung des Molekülgerüsts von $[(\text{triphos})\text{Co}(\text{P}_3)(\text{CuBr})_6(\text{P}_3)\text{Co}(\text{triphos})]$ im Kristall.

tionen an die η^3 -koordinierte *cyclo*-Triphosphor-Einheit ein offenes Feld. Mögliche Grenzen bezüglich der Art der Produkte werden wahrscheinlich nur durch die sterischen Erfordernisse der verwendeten „Hilfs“-Phosphanliganden gesetzt.

Eingegangen am 27. Oktober 1981 [A 409]
Übersetzt von Dr. Hans Heinz Karsch, München

- [1] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2082.
- [2] G. Schmid, H. P. Kempny, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 432 (1977) 160.
- [3] A. Vizi-Orotz, *J. Organomet. Chem.* 111 (1976) 61.
- [4] M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2550.
- [5] F. Cecconi, P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3292.
- [6] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* 37 (1979) L543.
- [7] C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 301.
- [8] H. Werner, *Angew. Chem.* 89 (1977) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 1.
- [9] M. Elia, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1148.
- [10] J. W. Lauher, M. Elia, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219.
- [11] M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1757.
- [12] M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, F. Zanobini, *Angew. Chem.* 90 (1978) 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 676.
- [13] L. Sacconi, C. A. Ghilardi, C. Mealli, F. Zanobini, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1380.
- [14] P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 91 (1979) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 469.
- [15] P. Dapporto, L. Sacconi, P. Stoppioni, F. Zanobini, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3834.
- [16] L. Sacconi, M. Di Vaira, A. Bianchi, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 4465; M. Di Vaira, A. Bianchi Orlandini, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1292.
- [17] C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 632, zit. Lit.
- [18] Chem. Soc. Spec. Publ. Nr. 18, London 1965.
- [19] M. Elia, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1058.

- [20] R. Hoffmann, P. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 598.
 [21] T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7546.
 [22] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397.
 [23] R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7240; H. Berke, R. Hoffmann, *ibid.* 100 (1978) 7224; J. W. Richardson, W. C. Nieuwpoort, R. R. Powell, W. F. Edgell, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 1057; H. Basch, A. Viste, H. B. Gray, *Theor. Chim. Acta* 3 (1965) 458.
 [24] R. Osman, P. Coffey, J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 287.
 [25] M. Di Vaira, L. Sacconi, P. Stoppioni, unveröffentlicht.
 [26] K. Wade, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8 (1972) 559.
 [27] A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5631.
 [28] A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5633.
 [29] R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1978) 3821.
 [30] L. Sacconi, S. Midollini, M. Di Vaira, unveröffentlicht.
 [31] Siehe Fußnote 11 in Lit. [33].
 [32] H. H. Erdmann, M. von Unruh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 32 (1902) 439.
 [33] C. Bianchini, M. Di Vaira, A. Meli, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1169.
 [34] C. Bianchini, M. Di Vaira, A. Meli, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 92 (1980) 412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 405.
 [35] C. Bianchini, M. Di Vaira, A. Meli, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1448.
 [36] L. Fabrizzi, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* 36 (1979) L407.
 [37] G. Thiele, G. Zonbek, H. A. Lindner, J. Ellermann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 135.
 [38] S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 91 (1979) 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 81.
 [39] C. Mealli, S. Midollini, S. Moneti, L. Sacconi, *Cryst. Struct. Commun.* 9 (1980) 1017.
 [40] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 229.

Anomalien des flüssigen Wassers

Von Elmar Wolfgang Lang und Hans-Dietrich Lüdemann*

Bei tiefen Temperaturen ($T < 300$ K) zeigt flüssiges Wasser viele ungewöhnliche physikalisch-chemische Eigenschaften, die durch die starke Direktivität der Wasserstoffbrückenbindung und die damit verbundene energetische Bevorzugung einer tetraedrischen Nahordnung mit schlechter Raumauffüllung verursacht werden. Diese Anomalien werden im metastabilen Bereich unterhalb der Schmelzdruckkurve wesentlich ausgeprägter. Im vorliegenden Beitrag werden die Experimentalbefunde anhand der neueren Theorien diskutiert und mit den Ergebnissen von Computer-Simulationen am kalten Wasser verglichen. Die Anomalien des Wassers, die sich z. B. im Dichtemaximum der flüssigen Phase oder in der Abnahme der Viskosität mit dem Druck manifestieren, sind auf den Bereich $T < 300$ K und $p \leq 200$ MPa beschränkt. Bei diesen Drücken zeigt das unterkühlte Wasser mit fallender Temperatur ein ungewöhnliches Verhalten: Alle isobaren Eigenschaften deuten auf einen Phasenübergang bei $T \approx (T_K - 50$ K), dessen physikalische Natur noch nicht eindeutig beschrieben werden kann. Dieses Phänomen ist bis jetzt ausschließlich im flüssigen Wasser beobachtet worden. – Künftig wird man unterkühlte wäßrige Lösungen für kinetische Untersuchungen verwenden und dadurch den zugänglichen dynamischen Bereich der Untersuchung wäßriger Lösungen erheblich erweitern können.

1. Einleitung

Unter den klimatischen Bedingungen unseres Planeten ist Wasser die bei weitem häufigste Flüssigkeit. Seine hohe spezifische Wärmekapazität und Schmelzwärme dämpfen die täglichen und jahreszeitlichen Temperaturschwankungen auf der Erdoberfläche und haben somit wesentlichen Einfluß auf das Klima. Die ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften des Wassers bei Temperaturen um 300 K und Atmosphärendruck waren eine der wichtigsten Voraussetzungen für die präbiologische und biologische Evolution auf der Oberfläche der Erde^[1–4].

Die Fähigkeit und ausgeprägte Tendenz des Wassermoleküls, durch seine beiden Protonen und die beiden freien Elektronenpaare an vier Wasserstoffbrücken sowohl als Donor als auch als Acceptor zu partizipieren, bewirkt in der reinen Flüssigkeit eine tetraedrische Nahordnung.

Diese Struktur ist letztlich Ursache für alle Anomalien des flüssigen Wassers und der Eismodifikationen. Die Anomalien manifestieren sich unter anderem auch in der großen Häufigkeit, mit der in Wasser irreguläre Lösungen apolarer Stoffe sowie Mikroheterogenitäten in der Verteilung gelöster Nichteletrolyte vorkommen^[5,6].

Proteine und Nucleinsäuren bilden in wäßriger Lösung oft wohlgeordnete Strukturen wie Helices oder Faltblattanordnungen, für deren Entstehung neben den intramolekularen Wechselwirkungen auch die intermolekularen Beiträge, die vom Wasser herrühren, wichtig sind^[7,8].

Der Beitrag des Wassers zur Stabilisierung dieser Strukturen besteht zum einen in der Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken mit den polaren Gruppen der Biopolymere; zum anderen werden apolare Kohlenwasserstoffgruppen entweder durch die hydrophobe Wechselwirkung ins Innere der Polymere abgedrängt, oder das Wasser wird durch hydrophobe Hydratation an der Kontaktfläche zwischen apolarer Gruppe und Lösungsmittel strukturiert^[9,10].

[*] Prof. Dr. H.-D. Lüdemann, Dr. E. W. Lang
 Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie der Universität
 Postfach 397, D-8400 Regensburg 2