

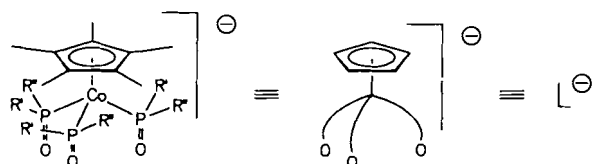
# Komplexchemie und Metallorganische Chemie von dreizähligen Sauerstoffliganden mit $\pi$ -Donoreigenschaften

Von Wolfgang Kläui \*

Metallkomplexe können fast alles, vorausgesetzt, sie enthalten die richtigen Metall/Ligand-Kombinationen. Lebenswichtige biochemische Vorgänge, aber auch viele industriell bedeutsame chemische Reaktionen finden in der Koordinationssphäre von Metall-Ionen statt. So bewirkt die besondere Anordnung der Liganden im zinkhaltigen Enzym Carboanhydrase, daß die  $\text{CO}_2$ -Hydratation um den Faktor  $10^9$  beschleunigt wird. Die Wahl der Liganden entscheidet, ob ein Eisen-Ion wie im Hämoglobin molekularen Sauerstoff überträgt oder wie in den Cytochromen Elektronen übertragen kann. Durch Variation der Liganden läßt sich steuern, ob ein Olefin durch Synthesegas in Gegenwart eines Metall-Ions hydriert oder hydroformyliert wird. Ganz allgemein: Die Liganden stabilisieren bestimmte Oxidationsstufen eines Metalles, sie legen fest, wie Substratmoleküle koordinieren und reagieren. Die Synthese neuer Liganden, die Metall-Ionen eine spezifische Reaktivität verleihen, ist daher eine besondere Herausforderung für den Komplexchemiker. Im folgenden werden metallorganische Verbindungen des Typs  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})\text{R}'\text{R}''\}_3]^\ominus$  vorgestellt, die sich von einer extrem unreaktiven Laborkuriosität zu einem vielseitigen Sauerstoff-Chelatliganden entwickelt haben und deren sterische und elektronische Eigenschaften eine Reihe interessanter Anwendungen erkennen lassen.

## 1. Einleitung

Die meisten angehenden Chemiker kommen in ihrer Ausbildung mit mehrzähligen Liganden (Chelatliganden) erstmals in Berührung, wenn sie bei der quantitativen Analyse mit EDTA den Metallgehalt von wäßrigen Lösungen bestimmen. Viele Chelatliganden, die in der Analytischen Chemie, in der Biochemie und bei industriellen Extraktionsverfahren von Bedeutung sind, enthalten ein oder mehrere Stickstoffatome als Donorzentren. Zu den wichtigen Sauerstoff-Chelatliganden gehören z. B.  $\beta$ -Diketonate als Komponenten der Lanthanoid-Verschiebungsreagentien für die NMR-Spektroskopie, natürliche Ionophore wie Valinomycin als Antibiotica und die von Pedersen entdeckten Kronenether. Hier wird die Koordinationschemie einer Klasse von Sauerstoff-Tripodliganden („Tripod“ von tripodal = dreifüßig<sup>[11]</sup>) beschrieben; es handelt sich um anionische Cyclopentadienylkomplexe, die aufgrund der drei  $\text{P}=\text{O}$ -Funktionen<sup>[8]</sup> ausgezeichnete dreizählige Sauerstoffliganden mit  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie sind. Die Cobaltliganden werden im folgenden mit  $\text{L}^\ominus$  abgekürzt<sup>[9]</sup>. Sie haben die allgemeine Zusammensetzung



$[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})\text{R}'\text{R}''\}_3]^\ominus$ ,  $\text{R} = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}', \text{R}'' = \text{Alkyl}$ ,  $\text{Aryl}$ ,  $\text{OAlkyl}$  (vgl. 2 in Schema 1). Als Rhodium-Analogon sei 3 in Schema 2 erwähnt. Die Liganden  $\text{L}^\ominus$  weisen ungewöhnliche Eigenschaften auf. Sie sind chemisch außeror-

dentlich robust; obwohl sie metallorganische Verbindungen (Halbsandwichkomplexe) sind, lösen sie sich unzersetzt in wäßriger Schwefelsäure, und sie werden nicht von Luftsauerstoff und nur schwer von Salpetersäure oxidiert. Einige dieser Liganden bilden Natriumsalze, die sich sowohl in Wasser als auch in Pentan (!) gut lösen. Im folgenden soll Antwort gegeben werden auf die Fragen: Wie stellt man solche Tripodliganden her? Was ist das Besondere an diesen Liganden? Was können sie, was andere Liganden nicht können?

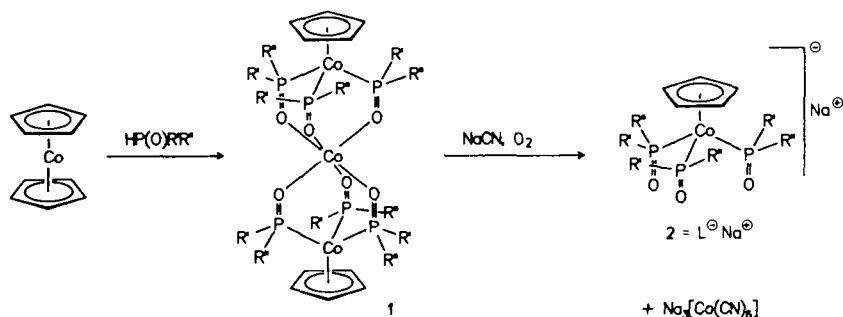
## 2. Synthese der Liganden

Wenn man Cobaltocen mit Diestern der Phosphorigen Säure<sup>[10]</sup> oder sekundären Phosphanoxiden<sup>[11]</sup> ohne Lösungsmittel auf etwa  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, erhält man direkt die Cobalt(II)-Komplexe  $\text{CoL}_2$  1 der Sauerstoff-Tripodliganden. Durch Spaltung von  $\text{CoL}_2$  mit Cyanid in Gegenwart von Luftsauerstoff läßt sich  $\text{L}^\ominus$  freisetzen<sup>[12]</sup>. Der erste Schritt ist mechanistisch erst teilweise geklärt<sup>[13]</sup>, der zweite kann als einfacher Ligandenaustausch betrachtet werden, gefolgt von Oxidation und Weiterreaktion des intermediär gebildeten  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3\ominus}$ -Ions zum stabilen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3\ominus}$ . Diese Synthese gelingt als Eintopfreaktion und ermöglicht die Einführung praktisch beliebiger Substituenten R (Schema 1).

Sind  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  verschieden, erhält man Tripodliganden, bei denen die drei Phosphoratome stereogene Zentren sind. Damit sind 16 stereoisomere Komplexe  $\text{CoL}_2$  möglich (sieben Enantiomerenpaare und zwei *meso*-Verbindungen); sind die Substituenten  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  klein, entstehen alle in vergleichbaren Mengen<sup>[15, 16]</sup>. Wählt man dagegen  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  unterschiedlich groß, gelangt man nach der Spaltung mit Cyanid zu einem einheitlichen Liganden  $\text{L}^\ominus$ , der nur noch aus dem (*R,R,R*)- und dem (*S,S,S*)-Enantiomer besteht<sup>[17]</sup> (Abb. 1).

Man kann diese Liganden auch schrittweise aufbauen: Zunächst ersetzt man in  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})\text{I}_2]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ )

[\*] Prof. Dr. W. Kläui  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Templergraben 55, D-5100 Aachen



$R, R' = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OCH}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{OC}_4\text{H}_9, \text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-OC}_6\text{H}_4$

Schema 1. Synthese von  $2 = \text{L}^\ominus \text{Na}^\oplus$  aus Cobaltocen über 1.

den CO- und die Iodo-Liganden durch Trimethylphosphit, anschließend werden über eine Michaelis-Arbuzov-Reaktion die drei Trimethylphosphit-Liganden in Dimethylphosphito-Liganden umgewandelt<sup>[18]</sup>. Mit diesem Syntheseweg hat man in Ergänzung zu der Cobaltocen-Route auch einen

von Trimethylphosphit lassen sich auch Phosphorverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{P}(\text{OR})_2(\text{OMe})$  (= Dialkylmethylphosphite),  $\text{PR}(\text{OR})(\text{OMe})$  (= Alkylmethylphosphonite) und  $\text{PR}_2(\text{OMe})$  (= Methylphosphinite) einsetzen.

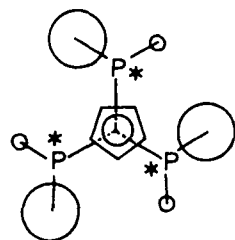


Abb. 1. Newman-Projektion von chiralen Liganden  $\text{L}^\ominus$  mit (R,R,R)- oder (S,S,S)-Konfiguration entlang der dreizähligen Achse.

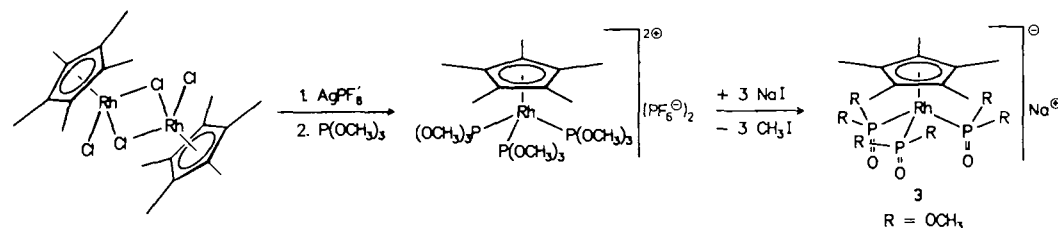
Zugang zu den Rhodium-analogen Liganden. Die Synthese von Liganden des Typs 3 mit einem  $\text{C}_5\text{Me}_5(=\text{Cp}^*)\text{Rh}$ -Fragment gelingt auf dem in Schema 2 gezeigten Weg. Anstelle

### 3. Was ist die typische Komplexchemie der $\text{L}^\ominus$ -Liganden?

Die beiden oben erwähnten Synthesewege ergänzen sich, so daß man  $\text{L}^\ominus$  an jeder Stelle variieren und eine ganze Klasse von monoanionischen Sauerstoff-Tripodliganden mit  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie herstellen kann.

Wenn man einen neuen Ligandentyp charakterisieren will, stellen sich folgende Fragen:

- Mit welchen Metallen und in welchen Oxidationsstufen bildet er bevorzugt Komplexe?
- Wie stabil sind die Komplexe?
- Welche Koordination wird bevorzugt?



Schema 2. Synthese des Rhodium-Analogons 3 von  $\text{L}^\ominus \text{Na}^\oplus$  über die Michaelis-Arbuzov-Reaktion.



Wolfgang Kläui, geboren 1945 in Zürich, studierte von 1964 bis 1971 Chemie an der Universität Zürich und promovierte 1973 bei Helmut Werner. Nach einem Forschungsaufenthalt als Stipendiat der Royal Society bei Sir Jack Lewis in Cambridge (GB) kehrte er nach Zürich zurück und habilitierte sich 1979 an der Universität Würzburg, wo er zum Privatdozenten und 1981 zum Professor (C2) ernannt wurde. Seit 1982 ist er Professor (C3) für Anorganische Chemie an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen.

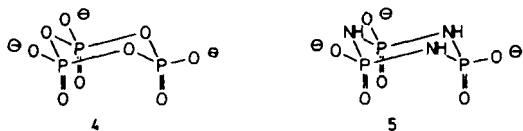
- Ist er ein starker oder ein schwacher Ligand, d.h. verursacht er eine große oder kleine Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_0$ ?
- Ist er ein harter oder ein weicher Ligand?

### 3.1. Mit welchen Metallen bildet $L^\ominus$ Komplexe?

Bei unseren ersten Versuchen mit dem Liganden  $L_{OEt}^\ominus$  fiel auf, daß er mit fast allen Metall-Ionen Komplexe bildet<sup>[12, 19–23]</sup> (Abb. 2). Als instruktives Beispiel sei in diesem Zusammenhang das Verhalten gegenüber den Ionen der 3. Hauptgruppe<sup>[10, 12]</sup> angeführt: mit  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  und  $Tl^{3+}$  erhält man wie erwartet die 2:1-Komplexe  $[ML_2]^\ominus$  mit oktaedrischer Anordnung der Sauerstoffatome. Bei der Umsetzung mit  $BF_4^\ominus$  oder  $BPh_4^\ominus$  entstehen die Kationen  $[LBF]^\oplus$  und  $[LBPh]^\oplus$ , die man als 1:1-Komplexe der unbekannten Ionen  $BF^{2+}$  und  $BPh^{2+}$  mit  $L^\ominus$  ansehen kann. Dies ist bemerkenswert, denn man kennt nicht sehr viele Liganden, die so bereitwillig wie  $L^\ominus$  sowohl Metall- als auch Nichtmetall-Derivate bilden. In dieser Hinsicht gleicht  $L^\ominus$  dem Fluorid-Ion, dem es auch elektronisch in mancher Hinsicht ähnelt (siehe Abschnitt 3.3).

Abb. 2. Von den grau unterlegten Elementen sind Komplexe mit den Liganden  $L^\ominus$  bekannt.

Der Ligand  $L^\ominus$  hat eine starke Tendenz, dreizählig facial auch solche Metall-Ionen zu binden, die diese Koordination nicht favorisieren (siehe z. B.<sup>[23]</sup>). Einfache Modelle für  $L^\ominus$  wären Trimetaphosphat  $[P_3O_9]^{3-}$  **4** oder Trimetaphosphimat  $[P_3O_6(NH)_3]^{3-}$  **5**, vorausgesetzt, sie weisen das gleiche Koordinationsverhalten wie  $L^\ominus$  auf.



Für Trimetaphosphat kann man diese Hypothese nicht überprüfen, da es nur wenige durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Trimetaphosphat-Metallkomplexe gibt<sup>[6, 7]</sup>. Die Koordinationschemie des isoelektronischen Trimetaphosphimat-Ions mit Metallaqua-Ionen ist aber von *Sokol, Rozanov et al.* ausführlich untersucht worden. Die Ergebnisse zeigen, daß dieser *O,O,O*-Tripodligand wegen der Flexibilität des Sechsrings viel weniger zur Chelatbildung neigt als  $L^\ominus$ . Beispielsweise wirkt er gegenüber  $Cu^{2+}$  im Komplex

$[Cu(H_2O)_2\{P_3O_6(NH)_3\}_2]^{4-}$  nur als zweizähliger  $P=O$ -Ligand<sup>[24]</sup>. Die ursprüngliche Sesselkonformation des Sechsrings ist so verzerrt, daß die dritte Koordinationsstelle vom Kupfer-Ion weggedreht ist. Statt dessen sind die axialen Positionen des  $CuO_6$ -Oktaeders von Wasser besetzt. Dadurch erreicht das  $Cu^{II}$ -Ion ein deutlich gestrecktes Koordinationspolyeder. In der analogen Verbindung  $[Cu(L_{OEt})_2]$  wirken dagegen die Liganden  $L^\ominus$  als dreizählige  $P=O$ -Liganden, und die Jahn-Teller-Verzerrung des  $CuO_6$ -Oktaeders ist besonders klein<sup>[21]</sup>. In den polymeren Verbindungen  $NaM^{II}\{P_3O_6(NH)_3\} \cdot 7H_2O$ ,  $M = Zn^{II}, Co^{II}$ , verbrückt Trimetaphosphimat als dreizähliger Ligand zwei Zink- bzw. Cobalt-Ionen, indem es zu einem Metall-Ion zwei und zu dem anderen eine  $M-O$ -Bindung bildet<sup>[25]</sup>. Im komplexen Salz  $K_{1.3}(NH_4)_{1.7}[Pr\{P_3O_6(NH)_3\}_2] \cdot 8H_2O$  erreicht das Praseodym-Ion die Koordinationszahl acht dadurch, daß das eine Trimetaphosphimat als dreizähliger terminaler Ligand wirkt, während das zweite die Funktion eines fünfzähligen verbrückenden Liganden übernimmt<sup>[26]</sup>.

### 3.2. Wie stabil sind die Komplexe?

Um die hohe Komplexbildungstendenz des Liganden  $L^\ominus$  zu verstehen und quantitativ zu erfassen, hat *Anderegg* eine Reihe von Stabilitätskonstanten bestimmt und thermochemische Messungen durchgeführt<sup>[27]</sup>.

Bei genauer Betrachtung der Daten in Tabelle 1 fallen drei Dinge auf:

Tabelle 1. Komplexstabilitätskonstanten  $\log K_1$  und  $\log \beta_2$  von  $L_{OEt}^\ominus$  mit ein- und zweiwertigen Ionen in 95% Methanol/Wasser.

$\log K_1$	$\log K_1/\log \beta_2$	$\log K_1/\log \beta_2$
H 8.8	Mg 9.2/15.9	Mn 9.4/16.6
Li 6.1	Ca 9.1/16.5	Co 9.4/15.6
Na 4.1	Sr 8.1/13.7	Ni 8.6
K 3.6	Ba 7.7/12.9	Cu 9.4/15.8
	Pb 9.2/14.6	Zn 9.1/14.6
		Cd 7.7/14.8

1)  $K_1$  und  $\beta_2$  hängen kaum von der Größe der Metall-Ionen ab; zwischen der des kleinsten Ions,  $Mg^{2+}$  ( $r = 65$  pm), und der des größten,  $Ba^{2+}$  ( $r = 135$  pm), liegen nur 1.5 logarithmische Einheiten, d. h. ein Faktor von 30. Offensichtlich vermag der Tripodligand seinen „Biß“ den sterischen Ansprüchen der Metall-Ionen weitgehend ohne Stabilitätsverlust anzupassen.

2) Der 1:1-Komplex mit  $Na^\oplus$  ist zwar weniger stabil als *Lehns* Cryptanden-Komplexe, aber immerhin stabiler als Kronenether-Komplexe von  $Na^\oplus$ .

3) Man findet keine Selektivität bei den 3d-Übergangsmetall-Ionen (Abb. 3). Bei Ethylendiamin, Glycinat, Malonat und vielen anderen Liganden nimmt  $K_1$  in der Irving-Williams-Reihe von Mangan über Eisen, Cobalt und Nickel zum Kupfer zu und zum Zink hin wieder ab. Besonders deutlich ist dieser Effekt bei Ethylendiamin. Zwei Liganden verhalten sich anders: der Sauerstoff-Tripodligand  $L_{OEt}^\ominus$  und Tripolyphosphat. Bei diesen beiden Liganden sind *alle* Komplexstabilitätskonstanten hoch und fast unabhängig vom Metall-Ion. Thermochemische Messungen erklären den Unterschied: Liganden wie Ethylendiamin befolgen die Ir-

[\*] Um die Substituenten R an den Phosphoratomen von  $L^\ominus$  zu spezifizieren, wird hier und im folgenden die Kurzbezeichnung  $L_R^\ominus$  verwendet.

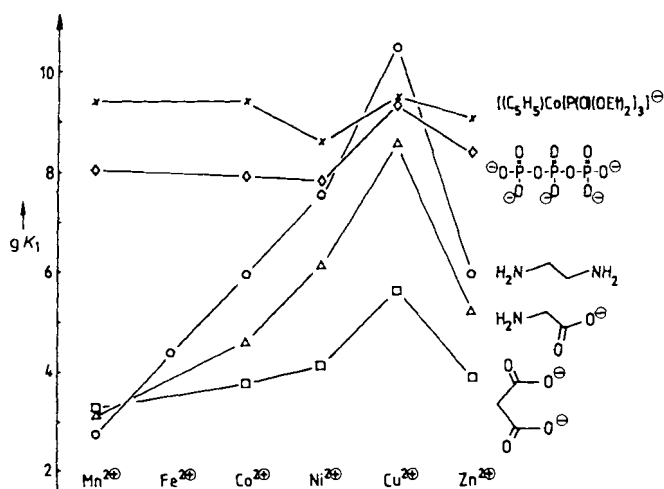
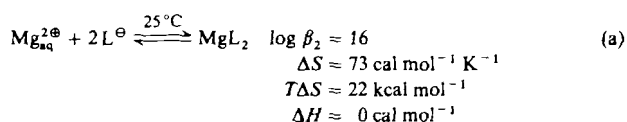


Abb. 3. Graphische Darstellung der Komplexstabilitätskonstanten  $\log K_1$  von  $L_{OEt}^-$  und einigen typischen Chelatliganden mit den Metall-Ionen  $Mn^{2+}$ – $Zn^{2+}$ .  $K_1$  gilt für die Reaktion  $M^{2+} + \text{Ligand} \rightleftharpoons M(\text{Ligand})^{n+}$ .

ving-Williams-Reihe, weil von Mn bis Cu die Komplexbildung immer *exothermer* wird und  $\Delta H$  erst bei Zn wieder abnimmt. Die Komplexbildung mit Tripolyphosphat ist im Gegensatz dazu sogar deutlich *endotherm*! Die hohen  $K_1$ -Werte für Tripolyphosphat sind auf die außerordentlich hohe Komplexbildungsentropie zurückzuführen. Bei den Sauerstoff-Tripodliganden  $L^-$  ist das offensichtlich genauso.



Die angegebenen thermodynamischen Daten [Gl. (a)] belegen, daß die hohe Komplexbildungskonstante von  $10^{16}$  ausschließlich vom Entropieterm bestimmt wird. Der Wert für  $\Delta S$  ( $73 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) ist um ein Vielfaches größer als man allein aufgrund des Ersatzes von 6 mol Wasser durch 2 mol Tripodligand erwarten würde. Dies beruht darauf, daß der Sauerstoff-Tripodligand  $L_{OEt}^-$  das Lösungsmittel Wasser sehr stark strukturiert; diese Ordnung geht bei der Komplexbildung weitgehend verloren.

### 3.3. Sauerstoff-Tripodliganden $L^-$ : schwach und hart!

Ob ein Ligand stabile oder instabile Komplexe mit Metall-Ionen bildet, sagt zunächst nichts darüber aus, ob er im Sinne der Ligandenfeldtheorie ein starker oder ein schwacher Ligand ist. Die Elektronenspektren der Komplexe

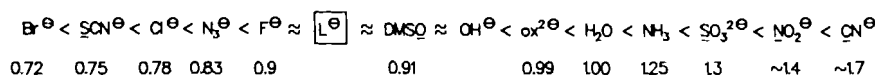
von Sauerstoff-Tripodliganden mit 3d-Übergangsmetall-Ionen wie  $Ti^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  geben ein klares Bild: Man kann die Spektren in guter Näherung als Summe der (d-d)-Spektren des  $MO_6$ -Fragmentes und ligandinterner Übergänge beschreiben.

Die Auswertung<sup>[18, 28]</sup> der (d-d)-Bandenlagen ermöglicht die Einordnung der Liganden in die spektrochemische<sup>[29]</sup> und in die nephelauxetische Reihe<sup>[29, 30]</sup> (Abb. 4). Die Liganden gehören zu den schwächsten Sauerstoffliganden, deutlich schwächer als Wasser und etwa bei Fluorid einzuordnen. Sie sind außerdem sehr harte Liganden; ihre Position in der nephelauxetischen Reihe entspricht etwa der von Wasser oder des über Sauerstoff koordinierenden Dimethylsulfoxids. Dies ist so zu interpretieren, daß das  $CpCo$ - und das  $Cp^*Rh$ -Fragment keine Möglichkeiten bieten, d-Elektronendichte von Metall-Ionen, die an die  $P=O$ -Brücken koordiniert sind, über den Liganden zu delokalisieren<sup>[31]</sup>. In erster Näherung sind die elektronischen Eigenschaften der Tripodliganden etwa denen von Fluorid und Oxid gleichzusetzen<sup>[32]</sup>.

### 3.4. $[CoL_2]^+$ , die ersten oktaedrischen „Spin-Crossover“- $Co^{III}$ -Komplexe

$Co^{III}$ -Komplexe sind außergewöhnlich zahlreich; sie sind fast ausnahmslos sechsfach koordiniert, kinetisch inert und diamagnetisch mit einer  $d^6$ -low-spin-Elektronenkonfiguration<sup>[33]</sup>. Diese Tatsache zieht sich seit den Tagen von S. M. Jørgensen und A. Werner wie ein roter Faden durch die Cobalt-Komplexchemie. Als prominente Ausnahme ist das von Klemm et al.<sup>[34]</sup> erstmals beschriebene paramagnetische  $d^6$ -high-spin-Ion  $[CoF_6]^{3-}$  in die Lehrbücher eingegangen. Da  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$  low-spin-Konfiguration aufweist<sup>[35]</sup>, und  $L^-$  in seinen elektronischen Eigenschaften zwischen Fluorid und Wasser steht, ist natürlich die Frage nach dem Magnetismus von Cobalt<sup>III</sup>-Komplexen der Liganden  $L^-$  von besonderem Interesse. Würden die  $[CoL_2]^+$ -Komplexe low-spin-konfiguriert sein oder ein zweites Beispiel von oktaedrischem  $Co^{III}$  mit high-spin-Konfiguration (neben  $[CoF_6]^{3-}$ ) geben? Wir stellten  $[Co(L_{OEt})_2]PF_6$  durch elektrochemische Oxidation von  $[Co(L_{OEt})_2]$  dar<sup>[36, 37]</sup>. Die Verbindung ist dunkelgrün und paramagnetisch bei Raumtemperatur, wird aber beim Abkühlen zitronengelb und diamagnetisch. Offenbar liegt die Energiedifferenz zwischen den beiden Elektronenkonfigurationen  $d^6$ /high spin und  $d^6$ /low spin in der Größenordnung von  $kT$ , wodurch das magnetische Verhalten stark temperaturabhängig wird (Abb. 5). Auch die Thermochromie ist so problemlos zu erklären, denn  $d^6$ /high spin und  $d^6$ /low spin entsprechen zwei verschiedenen Chromophoren.

Spektrochemische Reihe  $\Delta_o = f(\text{Ligand})$



Nephelauxetische Reihe

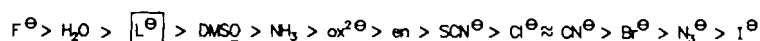


Abb. 4. Einordnung der Liganden  $L^-$  in die spektrochemische und die nephelauxetische Reihe. Unterstrichen sind diejenigen Elemente, die direkt an das Zentralatom des Komplexes gebunden sind.

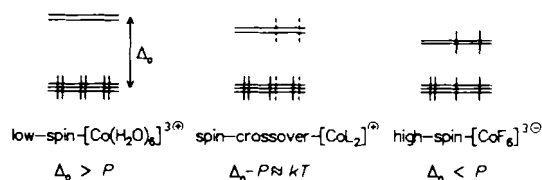


Abb. 5. d-Orbitalaufspaltung und Magnetismus von Cobalt(III)-Komplexen im oktaedrischen Ligandenfeld (Einelektronennäherung,  $\Delta_o$  = Ligandenfeldaufspaltung,  $P$  = Spinpaarungsenergie).

Durch Variation der Substituenten an den Phosphoratomen der Tripodliganden kann man die Lage des Spin-Gleichgewichtes fast beliebig steuern<sup>[28, 38]</sup>. Abbildung 6 zeigt dies anhand der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta$  des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals der Komplexe  $[\text{Co}(\text{L}_R)_2]^\oplus$  (**6a–6e**:  $R = \text{Et}$ ,  $\text{OMe}$ ,  $\text{OEt}$ ,  $\text{OnBu}$ ,  $\text{OiPr}$ ). Die Cobalt(III)-Komplexe **6b–e** mit Alkoxy-substituierten Liganden zeigen ein temperaturabhängiges high-spin/low-spin-Gleichgewicht, Ethyl-substituiertes **6a** ist dagegen über den gemessenen Temperaturbereich diamagnetisch. Offensichtlich führt

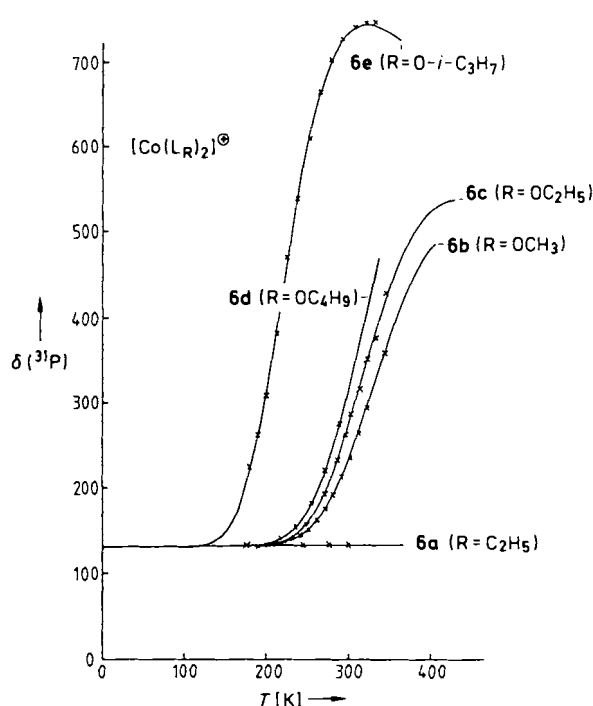


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ -NMR-chemischen Verschiebung der  $[\text{Co}(\text{L}_R)_2]^\oplus$ -Komplexe **6a–e**.

der Ersatz der elektronenziehenden Alkoxy- durch die elektronenschiebenden Ethylgruppen zu einer größeren Ligandenfeldaufspaltung und Stabilisierung der diamagnetischen low-spin-Elektronenkonfiguration.  $\text{L}_{\text{OiPr}}^\ominus$  ist der schwächste Ligand – aber aus sterischen, nicht aus elektronischen Gründen. In den Komplexen  $[\text{CoL}_2]^\oplus$  kommt es aufgrund der voluminösen Alkoxygruppen zu abstoßenden intramolekularen Ligand-Ligand-Wechselwirkungen, was sich in aufgeweitetem Metall-Ligand-Abstand äußert. Dadurch wird die Ligandenfeldstärke kleiner und die high-spin-Elektronenkonfiguration stabiler. Am deutlichsten ist dieser Effekt bei **6e** zu sehen, das bei Raumtemperatur zu etwa 75% in der high-spin-Form vorliegt. Spektroskopische Cha-

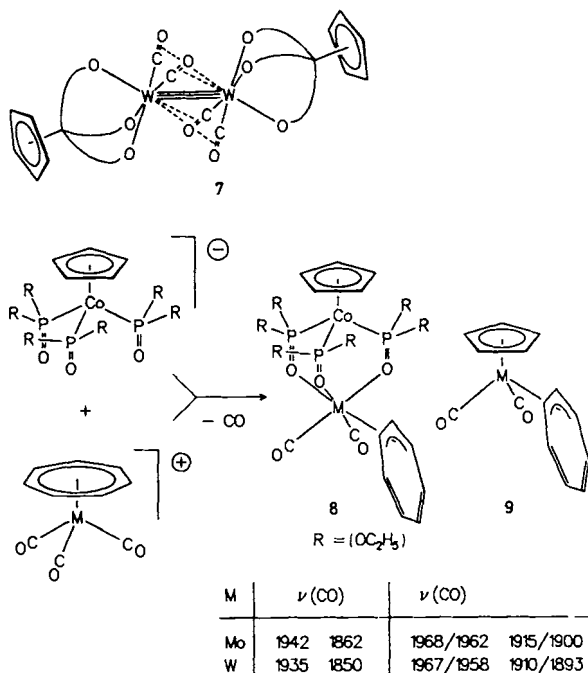
rakterisierung und magnetische Messung ergeben ein konsistentes Bild der Tripodliganden: über elektronische und/oder sterische Effekte der Substituenten  $R$  läßt sich eine Feinabstimmung der Ligandenfeldstärke erreichen; sie sind aber immer sehr schwache und harte Sauerstoffliganden.

#### 4. Metallorganische Chemie der Sauerstoffliganden $\text{L}^\ominus$

Die Einordnung von  $\text{L}^\ominus$  zwischen Wasser und Fluorid in der spektrochemischen Reihe bedeutet, daß diese Liganden in ihren elektronischen Eigenschaften Oxoliganden ähneln. Dies läßt erwarten, daß man mit ihnen leicht Metall-Ionen in mittleren und hohen Oxidationsstufen stabilisieren kann. Tatsächlich kennt man z. B. 2:1-Komplexe dieser Liganden mit Titan(II, III oder IV) und Vanadium(II, III oder IV) sowie 1:1-Komplexe mit Molybdän(V) und Wolfram(VI)<sup>[39]</sup>. Die Reduktionspotentiale (III/II) von Vanadium, Chrom und Eisen liegen in den  $\text{ML}_2$ -Komplexen um 950 bis 1050 mV negativer als die der entsprechenden Aqua-Ionen<sup>[37, 39]</sup>. Daher ist es bemerkenswert, daß man auch Metallcarbonyl-Fragmente mit den Liganden  $\text{L}^\ominus$  stabilisieren kann. So reagiert Hexacarbonylwolfram mit  $\text{NaL}_{\text{OEt}}$  zu der dunkelroten, luftstabilen Zweikernverbindung  $[\text{L}_2\text{W}_2(\text{CO})_4]$  **7**, in der die beiden  $\text{LW}(\text{CO})_2$ -Fragmente über eine  $\text{W}\equiv\text{W}$ -Dreifachbindung verknüpft sind<sup>[40]</sup>.

In Schema 3 ist die Reaktion von  $\text{L}^\ominus$  mit den Tropylium-Komplexen  $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^\oplus$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) gezeigt: Ein Kohlenmonoxid-Ligand wird verdrängt, und der symmetrisch ( $\eta^7$ )-koordinierte  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Ring geht in ein allylisch ( $\eta^3$ )-gebundenes Ringsystem über. Die dadurch freiwerdenden Koordinationsstellen werden von den drei Sauerstoff-„Zähnen“ des Tripodliganden besetzt. Die Verbindungen **8** sind als Analoga der Komplexe **9** anzusehen, da  $\text{L}^\ominus$  und  $\text{Cp}^\ominus$  formal beide als facial koordinierende monoanionische 6e-Liganden betrachtet werden können. An den CO-Schwingungsfrequenzen (Schema 3) kann man jedoch erkennen, daß markante Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften bestehen:

In **8** liegen die CO-Banden um 25 bis 50 Wellenzahlen niedriger als in **9**. Sowohl in den  $\text{L}^\ominus$ -Komplexen als auch in den isoelektronischen Cyclopentadienyl-Verbindungen beobachtet man fluktuierendes Verhalten des allylisch gebundenen Tropylium-Rings<sup>[41]</sup> (Abb. 7, oberer Teil). Die metallotrope Umlagerung verläuft in den Tripod-Derivaten viel langsamer als in den Cyclopentadienyl-Verbindungen. Man kann daher durch Abkühlen die entartete Umlagerung des Tropylium-Rings leicht so langsam werden lassen, daß das Molekül auf der NMR-Zeitskala starr erscheint (Abb. 7, unterer Teil). Daß diese Verbindungen stabiler als die entsprechenden Cyclopentadienyl-Verbindungen sind, ist überraschend, denn außer  $\text{L}^\ominus$  ist kein anderer Sauerstoffligand bekannt, der das Fragment  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_2]^\oplus$  effizient stabilisieren kann. Da  $\text{L}^\ominus$  im Gegensatz zu  $\text{Cp}^\ominus$  nur schwach basisch ist<sup>[27]</sup>, lassen sich manche Tripod-Komplexe von Carbonylmetall-Fragmenten auch in wäßriger Lösung herstellen und umsetzen. So reagieren die Acetonitril-Komplexe  $[(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) in Wasser glatt zu  $[\text{LM}(\text{CO})_3]^\ominus$  **10**<sup>[42]</sup>. Auch Allyl-, Hydrido-, Alkyl- und Carbin-Derivate von Carbonylmolybdän- und -wolfram-Kom-



Schema 3. Synthese und Schwingungsfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Tropylium-Komplexe **8**. Zum Vergleich sind rechts die entsprechenden Frequenzen der Cp-Analoga **9** angegeben.

plexen lassen sich ebenso gut durch  $\text{L}^{\ominus}$  stabilisieren. Die anionischen Tricarbonyl-Komplexe **10** können zu den Hydrido-Spezies **12** protoniert werden; sie reagieren allerdings auch mit typischen weichen Lewis-Säuren wie  $\text{Hg}^{2\oplus}$ ,  $\text{C}_3\text{Ph}_3^{\oplus}$  und  $\text{NO}^{\oplus}$  zu **11**, **13** und **14** [43].

In der Reaktionssequenz  $[\text{LW}(\text{CO})_3]^{\ominus} \rightarrow [\text{LW}(\text{CO})_3\text{H}] \rightarrow [\text{L}_2\text{W}_2\text{O}_5]^{[39]}$  wird Wolfram von der Oxidationsstufe (0) bis (+vi) oxidiert. Der „Biß“ des Tripodliganden paßt sich dem stark abnehmenden Ionenradius offensichtlich gut an, denn der Tripodligand wird bei dieser Reaktion nicht abgespalten. Isopren läßt sich in die Metall-Wasserstoff-Bindung der Hydrido-Komplexe **12** ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ,  $\text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5$ ) unter Bil-

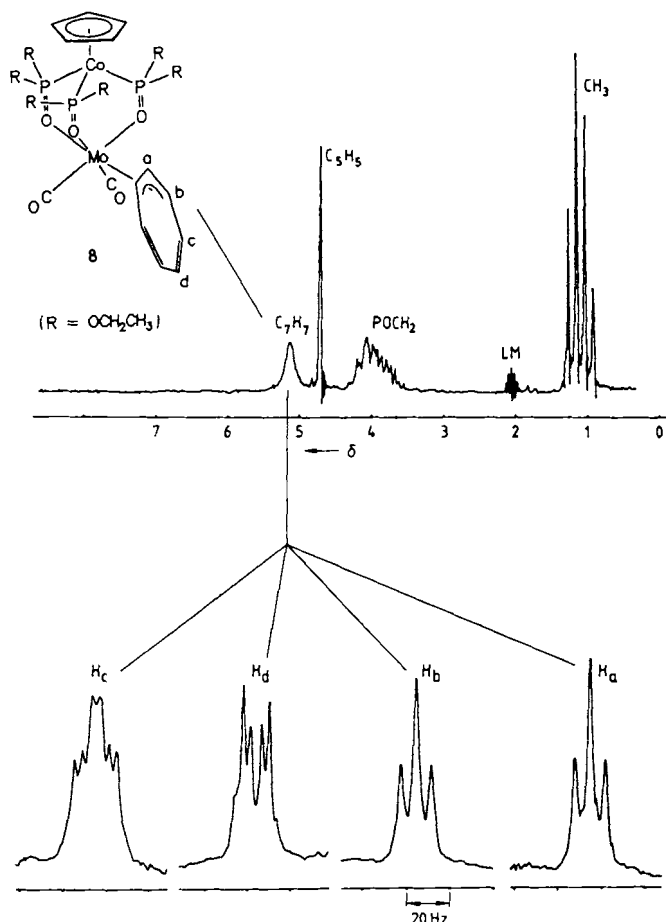
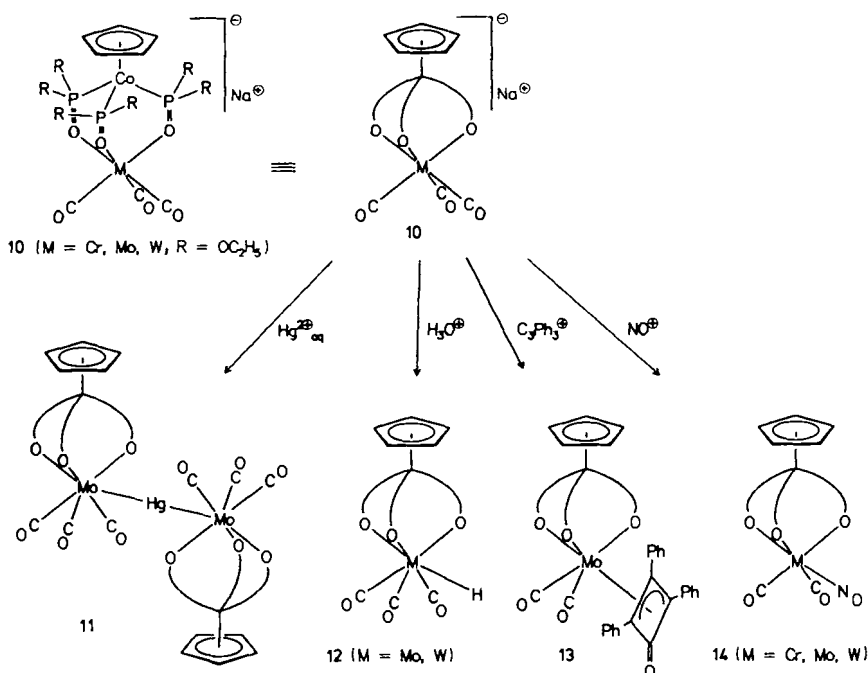
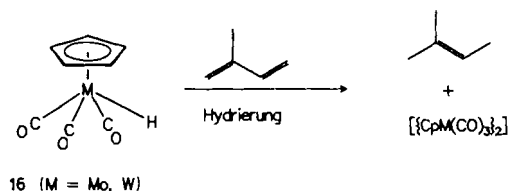
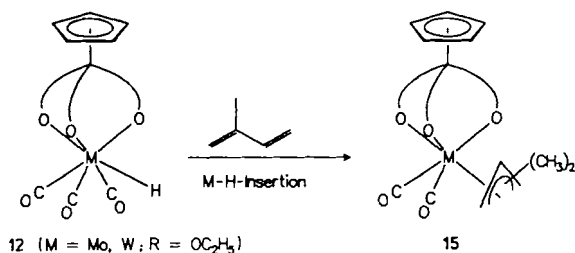


Abb. 7.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **8** für  $\text{M} = \text{Mo}$ . Oberer Teil: Übersichtsspektrum (298 K, 60 MHz;  $\text{LM} = \text{Lösungsmittel}[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ). Unterer Teil: Bereich des  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Signals bei 193 K (270 MHz).

dung der Allyl-Komplexe **15** einschieben [39], während die analogen Cyclopentadienyl-Verbindungen **16** mit konjugierten Dienen unter Hydrierung der Olefine und Bildung der Zweikernkomplexe  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]_2$  [44] reagieren.



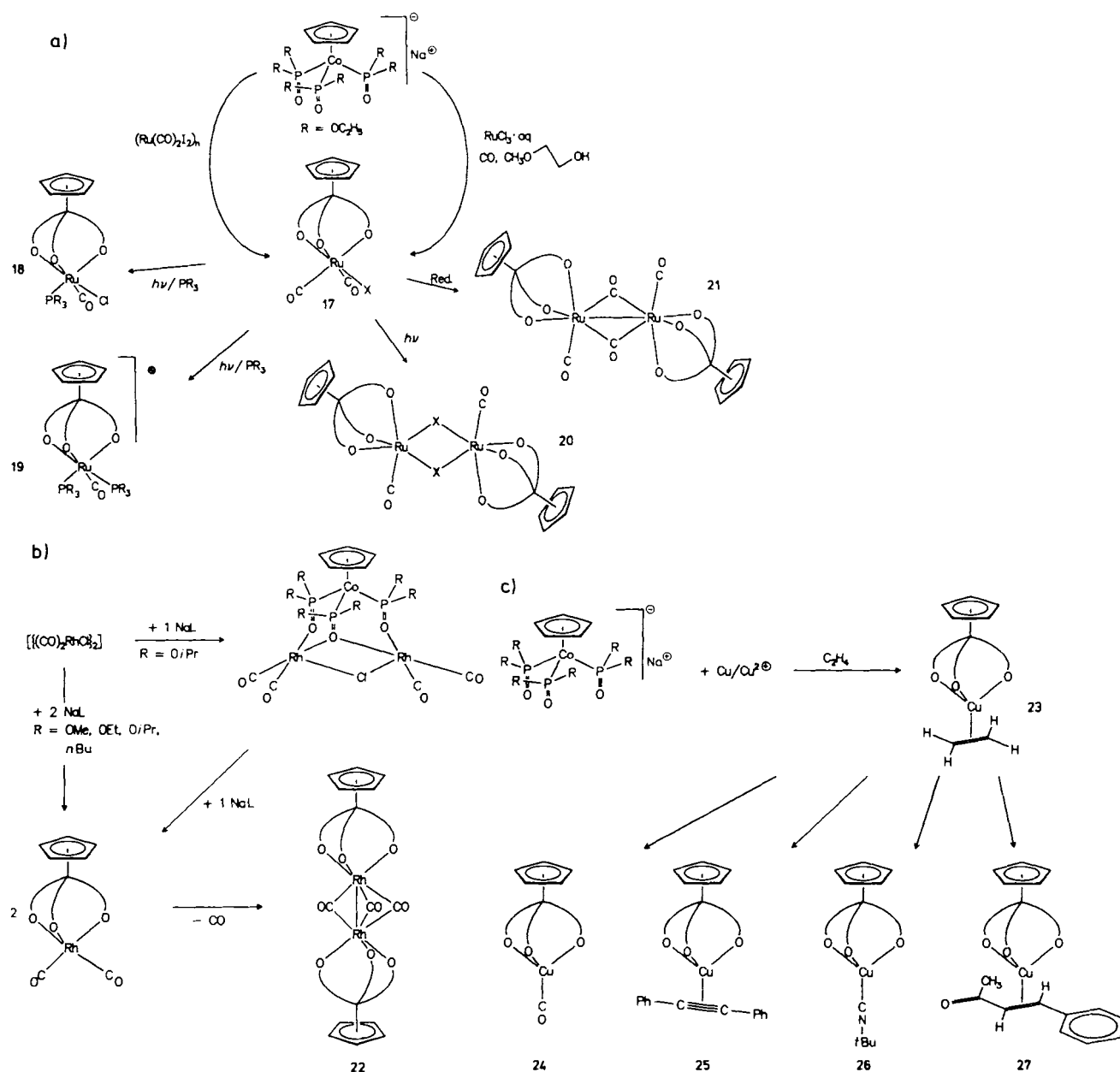


Die zahlreichen Beispiele für L/Mo- und L/W-Kombinationen lassen vermuten, daß die Oxophilie der frühen Übergangsmetalle zur Stabilität der Verbindungen beiträgt. Es gibt aber mittlerweile von den meisten d-Elementen Organo-

metallverbindungen mit Tripodliganden. Beispiele sind die Verbindungen  $[\text{LMn}(\text{CO})_3]$ <sup>[45]</sup>,  $[\text{LRe}(\text{CO})_3]$ <sup>[45]</sup>, die Ru-Komplexe **17–21**<sup>[43]</sup>,  $[\text{LRu}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$ <sup>[18]</sup>, Rh-Komplexe des Typs  $[\text{LRh}(\text{olefin})_2]$ <sup>[46]</sup>,  $[\text{LRh}(\mu\text{-CO})_3\text{RhL}]$  **22**<sup>[47, 48]</sup>,  $[\text{LRh}(\text{C}_5\text{Me}_5)]\text{PF}_6$ <sup>[18]</sup>,  $[\text{LIr}(\text{CO})_2]$ <sup>[49]</sup>,  $[\text{LPd}(\text{dmba})]$  (dmba = *o*-(*N,N*-Dimethylaminobenzyl)-*C*<sup>2</sup>,*N*)<sup>[50]</sup>,  $[\text{LPtMe}_3]$ <sup>[51]</sup> und die Cu-Komplexe **23–27**<sup>[16, 52]</sup> (Schema 4). Charakteristisch ist die deutliche Zunahme der Stabilität der Verbindungen in der Reihe  $3d < 4d < 5d$  bei Metall-Ionen der 6.–8. Nebengruppe.

## 5. Sauerstoff-Tripodliganden L<sup>−</sup>: gute π-Donorliganden!

Angesichts der Vielfalt von metallorganischen Verbindungen der Sauerstoff-Tripodliganden erhebt sich die grundlegende Frage, warum gerade viele der  $\text{LM}(\text{CO})_4$ -Komplexe so



Schema 4. Synthesewege zu a) Ruthenium-, b) Rhodium- und c) Kupfer(I)-Komplexen mit L<sup>−</sup>. **23**: Synthese in H<sub>2</sub>O/Pentan. <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 4.0$  (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (freies C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:  $\delta = 5.3$ ). **24**, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:  $\nu(\text{CO}) = 2040 \text{ cm}^{-1}$ ; Abspaltung von CO bei 150 °C.

stabil sind, obwohl die Klassifizierung als „hart“ die Liganden  $L^\ominus$  eher geeignet erscheinen läßt, hohe Oxidationsstufen der Metalle zu stabilisieren. Den Schlüssel zum Verständnis liefert die Beobachtung, daß  $L^\ominus$  zwar ein schwacher Ligand im Sinne der Ligandenfeldtheorie ist, jedoch trotzdem bei vielen Carbonylmetall-Derivaten mehr  $M \rightarrow CO$ -Rückbindung induziert, d. h. mehr Elektronendichte an die Metallzentren bringt als andere monoanionische 6e-Liganden. Beispielsweise sinken die Wellenzahlen der CO-Schwingungen in den Molybdän- und Wolframcarbin-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung  $[(6e\text{-Ligand})M(\equiv CR)(CO)_2]$  in der Reihenfolge  $C_5H_5^\ominus > C_5Me_5^\ominus \approx B(pz)_4^\ominus \approx HB(pz)_3^\ominus > L_{OMe}^\ominus > L_{OPr}^\ominus$  ( $pz$  = Pyrazolyl) um 25 bis  $50\text{ cm}^{-1}$ <sup>[53]</sup>. Die Antwort ist in der Überschrift dieses Abschnitts vorweggenommen: Die Sauerstoff-Tripodliganden sind gute  $\pi$ -Donoren. Im MO-Schema (Abb. 8) ist veran-

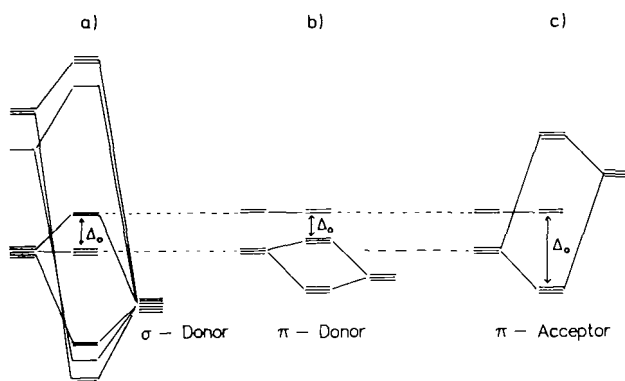


Abb. 8. Der Einfluß von  $\sigma$ -Donor-,  $\pi$ -Donor- und  $\pi$ -Acceptorvermögen auf die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_0$ .

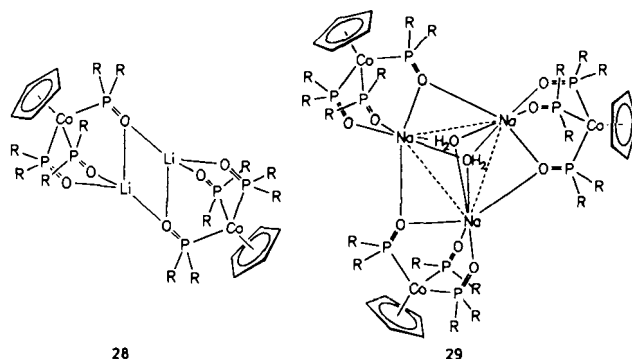
schaulich, wie  $\sigma$ - und  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Metall und Liganden die Ligandenfeldaufspaltung in einem oktaedrischen Komplex beeinflussen<sup>[54]</sup>. In a) ist nur das  $\sigma$ -Donorvermögen der Liganden berücksichtigt: Die  $t_{2g}$ -Orbitale sind daher exakt nichtbindend, die  $e_g$ -Orbitale antibindend; mit zunehmendem  $\sigma$ -Donorvermögen steigt die Energie der  $e_g$ -Orbitale, und die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_0$  wird größer. Die zusätzliche  $\pi$ -Wechselwirkung ist unter b) und c) separat gezeichnet: Durch  $\pi$ -Donorwechselwirkung werden auch die  $t_{2g}$ -Orbitale antibindend, und damit wird  $\Delta_0$  kleiner. Durch  $\pi$ -Acceptorwechselwirkung werden die  $t_{2g}$ -Orbitale energetisch abgesenkt, und  $\Delta_0$  wird vergrößert. Die experimentell gefundene Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_0$  setzt sich aus diesen drei Beiträgen zusammen. Der auffallend kleine Wert von  $\Delta_0$  bei Komplexen der Sauerstoff-Tripodliganden  $L^\ominus$  ist mit der Annahme erklärbar, daß ihr  $\pi$ -Donorvermögen (relativ zum  $\sigma$ -Donorvermögen) stärker ist als bei den meisten anderen Sauerstoffliganden, während das  $\pi$ -Acceptorverhalten ganz zu vernachlässigen ist. Durch das starke  $\pi$ -Donorvermögen von  $L^\ominus$  wird die Energie der  $t_{2g}$ -Orbitale erhöht und damit die Energiedifferenz zu den  $\pi^*$ -Orbitalen von koordinierten CO-Liganden kleiner. Dies bedeutet bessere Überlappungsmöglichkeit und damit stärkere  $M \rightarrow CO$ -Rückbindung mit der Folge niedrigerer CO-Schwingungsfrequenzen. Die Stabilität der  $L^\ominus$ -Carbonylmetall-Derivate der Sauerstoff-Tripodliganden beruht demnach auf dem Zusammenwirken von zwei Faktoren: Der starke Chelateffekt der Liganden begünstigt die Koordination an das Metallzentrum, und ihr

ausgeprägtes  $\pi$ -Donorvermögen induziert starke Rückbindung in die vis-à-vis stehenden Metall-CO-Bindungen. Interessanterweise findet man ähnliche Verhältnisse bei den Polyoxyometallaten, von denen *Klemperer et al.*<sup>[55]</sup> und *Finke et al.*<sup>[56]</sup> in wegweisenden Untersuchungen gezeigt haben, daß sie sich als Modelle für Metalloxidoberflächen eignen und wie die Liganden  $L^\ominus$  metallorganische Fragmente komplexieren können. Bei Alkoxid-Komplexen von Molybdän und Wolfram bestimmt das noch höhere  $\pi$ -Donorvermögen der Sauerstoffliganden weitgehend die Reaktivität gegenüber organischen Substraten, wie *Chisholm et al.* experimentell belegt und durch Fenske-Hall-MO-Rechnungen an Modellverbindungen untermauert haben<sup>[57]</sup>. Wie bei den Komplexen der Sauerstoff-Tripodliganden sind auch bei den Clustern mit Alkoxidliganden die  $\pi$ -Donoreffekte bei den frühen schweren Übergangsmetallen besonders ausgeprägt, ein Befund, der mit dem Absinken der d-Orbitalenergien bei steigender Ordnungszahl innerhalb einer Periode zu erklären ist.

## 6. Anwendungen und Ausblick

Die hohe Komplexbildungstendenz gegenüber Übergangsmetall- und Hauptgruppenmetall-Ionen, die einfache Steuerung der Löslichkeit durch die Wahl der Phosphor-Substituenten R von ausschließlich wasserlöslich bis gut löslich in gesättigten Kohlenwasserstoffen, die thermische Stabilität und die Unempfindlichkeit gegenüber Säuren und Oxidationsmitteln lassen eine breite Palette von Anwendungsmöglichkeiten erwarten. Einige wichtige Weiterentwicklungen sowie Anwendungen, die bereits absehbar sind, sollen abschließend erwähnt werden. Kürzlich haben *Shinar* und *Navon* die ionophoren Eigenschaften der Liganden  $L^\ominus$  entdeckt. Sie beobachteten, daß  $L_{OEt}^\ominus$  sehr effizient Alkalimetall-Ionen durch Phospholipid-Membranen transportiert. Dabei werden Lithium-Ionen aus  $LiCl/NaCl$ -Lösungen sehr viel schneller als Natrium-Ionen durch die Membranen von Phosphatidylcholin-Vesikeln transportiert. In Konkurrenzexperimenten wurden Lithium/Natrium-Selektivitäten bis über 40 gemessen<sup>[58]</sup>. Der Transportmechanismus ist noch nicht eindeutig geklärt, aber möglicherweise ist für die hohe Selektivität maßgebend, daß das Lithium-Salz  $LiL_{OEt}^\ominus$  in lipophilen Medien als Dimer **28** vorliegt<sup>[59]</sup>, während  $NaL_{OEt}^\ominus$  Trimere der Zusammensetzung  $Na_3L_3(H_2O)_2$  **29** bildet<sup>[39]</sup>.

Die Biochemie derartiger Ionophore wird wegen der möglichen Bedeutung für die Lithium-Therapie in der Humanmedizin zur Zeit intensiv erforscht. Andere Anwendungen,

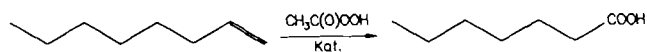




die wir zur Zeit untersuchen, sind der Einsatz als Komponenten in Phasentransfer-Reaktionen und als Katalysatoren bei metallorganischen Umsetzungen. Hierbei ist besonders attraktiv, daß man, wie in Abschnitt 2 beschrieben, verhältnismäßig leicht chirale Liganden  $L^{\ominus}$  mit  $C_3$ -Symmetrie herstellen kann.

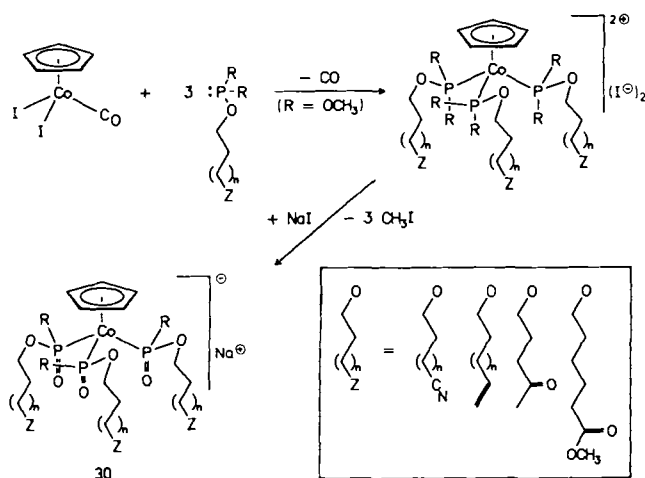
In Abschnitt 5 wurde gezeigt, daß die Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen in Übergangsmetallkomplexen von Sauerstoff-Tripodliganden vom synergistischen Effekt sich gegenüberstehender  $\pi$ -Donor- und  $\pi$ -Acceptorliganden kontrolliert wird. Für katalytische Anwendungen sind jedoch die zu durchlaufenden Zwischenstufen häufig entweder viel zu energiereich, oder die intermediär gebildeten Tripodkomplexe sind zu stabil. Viel günstigere Verhältnisse liegen vor, wenn das an  $L^{\ominus}$  koordinierte Metall-Ion während des Katalysezyklus in hohen Oxidationsstufen bleibt. In diesem Fall bestimmen im wesentlichen der Chelateffekt und die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Tripodligand und Metall-Ion die Stabilität. Das ist eine typische Situation z. B. bei Sauerstoff-Transferreaktionen.

In Schema 5 ist eine solche Anwendung am Beispiel eines Ruthenium-Tripodkomplexes als Katalysator bei der Oxidation von 1-Octen zu Heptansäure mit Peressigsäure gezeigt<sup>[60]</sup>. Der dabei wahrscheinlich gebildete Oxoruthenium-Komplex wurde noch nicht identifiziert. Bei anderen Sauerstoff-Übertragungsreaktionen lassen sich auch Tripod-Oxovanadium-Komplexe als Katalysatorvorläufer einsetzen<sup>[61]</sup>.



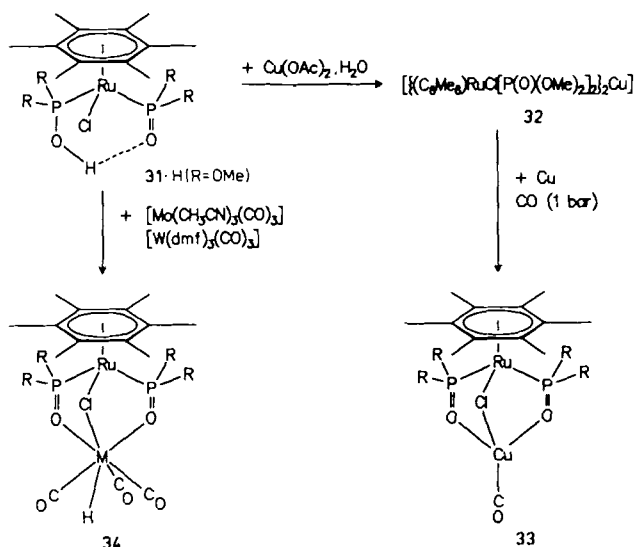
Schema 5. Die Oxidation von 1-Octen zu Heptansäure durch Peressigsäure mit  $[L_{O_2}Ru(CO)_2Cl]$  als Katalysatorvorläufer. Reaktionsbedingungen: wäßrige Lösung, 10% Überschuß an Peressigsäure,  $60 \rightarrow 20^\circ C$ . Ausbeute: 75% (mit Katalysator 1:4000), 4% (ohne Katalysator).

Viele Reaktionen niederwertiger Organometall-Fragmente in Tripodligand-Komplexen sind in ihrem Modellcharakter für Reaktionen auf der Oberfläche heterogener Metalloxid-Katalysatoren zwar wertvoll, aber aus den oben aufgeführten Gründen sind die Verbindungen häufig katalytisch nicht sonderlich aktiv. Um eine höhere Reaktivität zu erreichen, verfolgen wir zur Zeit zwei unterschiedliche Strategien. Zum einen haben wir Tripodliganden wie **30** synthetisiert, die



über funktionalisierte lange Seitenketten verfügen. Diese zusätzlichen Donorzentren sollen als „dangling ligands“ koordinativ ungesättigte Intermediate in Katalysezyklen stabilisieren helfen, sich aber leicht wieder verdrängen lassen. Auf der Basis solcher funktionalisierter Liganden haben wir z. B. Katalysatoren für die Hydrierung von C-C-Doppelbindungen, für die Oligomerisierung von Acetylenen und die Hydroformylierung entwickelt, die signifikant reaktiver sind als die Komplexe mit nicht-funktionalisierten Liganden; für eine Reihe weiterer Katalysezyklen drängen sich diese neuen Ligandentypen geradezu auf<sup>[62]</sup>.

Als zweite Möglichkeit zur Steuerung der Reaktivität haben wir Tripodliganden konzipiert, die nur zwei stark koordinierende  $P=O$ -Donorzentren aufweisen und als schwache dritte Ligandenstelle z. B. ein Halogen verwenden. Da ein solcher  $O,O,X$ -Tripodligand eine inerte Baueinheit sein soll, der außer seiner Funktion als Chelatligand keine weiteren chemischen Reaktionen eingehen darf, ist die Zahl der möglichen Verbindungen stark eingeschränkt. Von den vielen Systemen, die wir untersucht haben, hat sich der  $Ru^{II}$ -Komplex **31**<sup>+</sup> als geeignet erwiesen. Die protonierte Form dieses  $O,O,Cl$ -Liganden **31**·H ist leicht zugänglich. Seine Synthese und die ersten Untersuchungen zur Koordinationschemie haben wir kürzlich veröffentlicht<sup>[63]</sup>. Wir haben gefunden, daß der Kupfer(II)-Komplex **32** mit Kupfermetall in Methanol beim Einleiten von CO-Gas bei Raumtemperatur in wenigen Stunden überraschend in den Carbonylkupfer-Komplex **33** übergeht<sup>[63]</sup>. Es ist erstaunlich, wie rasch sich das Kupfer auflöst und **33** gebildet wird, denn **32** ist in Methanol fast völlig unlöslich. Eine weitere interessante Reaktion, die wir beobachtet haben, ist die oxidative Addition der O-H-Bindung von **31**·H an Wolfram(0)- und Molybdän(0)-Zentren, die zu den Hydridometall-Komplexen **34** führt<sup>[64]</sup>. Die



Bereitwilligkeit, mit der sich der Carbonylkupfer-Komplex **33** und die Hydrido-Komplexe **34** bilden, deutet auf ein interessantes Synthesepotential dieses Liganden in der Metallorganischen Chemie hin. Es läßt sich absehen, daß man die Synthesewege<sup>[64]</sup> zum  $O,O,Cl$ -Liganden **31**<sup>+</sup> auch auf andere  $O,O,X$ -Liganden ausweiten kann, wobei  $X$  außer Halogen z. B. auch ein Schwefel- oder Stickstoff-Donorzentrum sein

kann. Wie weit sich diese Liganden ebenfalls eignen, Metall-Ionen neue und interessante Reaktionsmöglichkeiten zu erschließen, gilt es jetzt auszuloten.

An dieser Stelle möchte ich allen Kollegen danken, die an diesen Arbeiten beteiligt waren, insbesondere aber meinen Mitarbeitern H.-O. Asbahr, E. Buchholz, W. Eberspach, B. Engels, K. Evertz, H. Hamers, B. Lenders, A. Müller, H.-J. Schulte, C.-E. Song und A. Weber-Schuster. Meinem Kollegen M. Scotti bin ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit besonders verbunden. Sie wurde ermöglicht durch die finanzielle Unterstützung der Volkswagen-Stiftung. Den Firmen Bayer, Hoechst, BASF, Degussa und Heraeus danke ich für Chemikalienspenden. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben meine wissenschaftliche Arbeit immer wieder großzügig unterstützt.

Eingegangen am 13. Juli,  
veränderte Fassung am 9. November 1989 [A 763]

- [1] Die Komplexe des Typs  $L^{\ominus}$  sind die ersten Beispiele für monoanionische dreizählige Sauerstoff-Liganden mit  $C_{3v}$ -Symmetrie. Es gibt keine organischen Liganden dieses Typs. Das von Weber und Fluck beschriebene [2] Hexaethyl-P,P',P''-phosphantrityltris(phosphonat)  $P(O)(OEt)_3$  [3], das Trimetaphosphat-Ion  $[P_3O_6]^{3-}$  [4, 5] und das Trimetaphosphimat-Ion  $[P_3(NH)_3O_6]^{3-}$  [6, 7] können ebenfalls über die P=O-Gruppen als dreizählige Sauerstoffliganden reagieren.
- [2] D. Weber, E. Fluck, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 60.
- [3] H. W. Roesky, H. Djarrah, M. Thomas, B. Krebs, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 168.
- [4] C. J. Besecker, W. G. Klemperer, *J. Organomet. Chem.* 205 (1981) C31.
- [5] C. J. Besecker, V. W. Day, W. G. Klemperer, *Organometallics* 4 (1985) 564.
- [6] V. I. Sokol, M. A. Porai-Koshits, V. R. Berdnikov, I. A. Rozanov, L. A. Butman, *Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)* 1 (1975) 341.
- [7] L. K. Shubochkin, O. V. Popov, E. F. Shubochkina, V. I. Sokol, I. A. Rozanov, L. A. Butman, *Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)* 3 (1977) 700.
- [8] Übersichtsartikel zur Chemie der funktionellen Gruppe P=O: a) E. E. Nifant'ev, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 47 (1978) 835; b) D. M. Roundhill, R. P. Sperline, W. B. Beaulieu, *Coord. Chem. Rev.* 26 (1978) 263; c) B. Walther, *ibid.* 60 (1984) 67.
- [9] Die systematischen Namen der Liganden  $L^{\ominus}$  lauten Cyclopentadienyltris-(diorganophosphito-P)cobaltat, -phosphonito-P)cobaltat und -phosphinito-P)cobaltat. Sie leiten sich von den an das Cobalt(III)-Zentrum gebundenen Gruppierungen -P(O)R'' ab. Die Anionen  $P(O^{\ominus})(OR)_2$  heißen als Diester der Phosphorigen Säure Phosphito-Liganden, die Anionen  $P(O^{\ominus})(OR)R$  als Derivate der Phosphorigen Säure Phosphonito-Liganden und die Anionen  $P(O^{\ominus})R_2$  als Derivate der Phosphinigen Säure Phosphinito-Liganden.
- [10] W. Kläui, H. Neukomm, H. Werner, G. Huttner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2283.
- [11] W. Kläui, W. Eberspach, R. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) 347.
- [12] W. Kläui, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1403.
- [13] Wir haben kürzlich nachgewiesen, daß der erste Schritt der Umsetzung von Cobaltocen mit sekundären Phosphanoxiden  $HP(O)R_2$  unter Wasserstoffabspaltung zu thermisch labilen Cobalt(I)-Komplexen der Zusammensetzung  $[(C_5H_5)_2Co\{exo-1-P(O)R_2\}C_5H_5]$  führt [14]. Die folgenden Schritte sind noch nicht geklärt.
- [14] W. Kläui, C.-E. Song, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3845.
- [15] K. Evertz, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Aachen 1984.
- [16] W. Kläui, B. Lenders, B. Hessner, K. Evertz, *Organometallics* 7 (1988) 1357.
- [17] R und S bezeichnen die Konfiguration der drei Phosphorzentren in  $L^{\ominus}$ .
- [18] W. Kläui, H. Otto, W. Eberspach, E. Buchholz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1922.
- [19] W. Kläui, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1296.
- [20] W. Kläui, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* 111 (1978) 451; B. Kamenar, A. Hergegold-Brundić, M. Bruvo, *Z. Kristallogr.* 184 (1988) 103.
- [21] E. Dubler, L. Linowsky, W. Kläui, *Transition Met. Chem. (Weinheim Ger.)* 4 (1979) 191.
- [22] W. Kläui, *J. Organomet. Chem.* 184 (1980) 49.
- [23] E. M. Holt, W. Kläui, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* 335 (1987) 29.
- [24] V. I. Sokol, L. Ya. Medvedeva, L. A. Butman, I. A. Rozanov, *Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)* 2 (1976) 434.
- [25] I. A. Rozanov, L. Ya. Medvedeva, E. N. Beresnev, Yu. A. Sokolov, V. I. Sokol, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 26 (1981) 359.
- [26] V. I. Sokol, M. A. Porai-Koshits, V. R. Berdnikov, I. A. Rozanov, L. A. Butman, *Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)* 5 (1979) 865.
- [27] G. Anderegg, W. Kläui, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 949.
- [28] W. Kläui, W. Eberspach, P. Gütlich, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3977.
- [29] C. K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland, Amsterdam 1971.
- [30] C. K. Jørgensen, *Prog. Inorg. Chem.* 4 (1962) 73.
- [31] Daher ist es auch verständlich, daß die Pentamethylcyclopentadienylrhodium-Liganden elektronisch fast ununterscheidbar sind von den Cyclopentadienylcobalt-Liganden.
- [32] Naturgemäß läßt sich die Ligandenfeldstärke und Härte von Oxid-Ionen nicht ohne den Einfluß des Wirtgitters diskutieren. Daß dieser Einfluß von maßgebender Bedeutung sein kann, hat Reinen anhand der Ligandenfeldspektren von  $Ni^{II}$  in oxidischen Wirtgittern gezeigt: D. Reinen, *Theor. Chim. Acta* 5 (1966) 312.
- [33] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 5. Aufl. 1988, Kap. 18-F-4; F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 4. Aufl. 1982, Kap. 21.F.4.
- [34] W. Klemm, W. Brandt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 308 (1961) 179.
- [35] D. A. Johnson, A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc. A* 1966, 798.
- [36] W. Kläui, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 700.
- [37] N. El Murr, A. Chaloyard, W. Kläui, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2629.
- [38] W. Eberspach, N. El Murr, W. Kläui, *Angew. Chem.* 94 (1982) 919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 915; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1943.
- [39] W. Kläui, A. Müller, W. Eberspach, R. Boese, I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 164.
- [40] W. Kläui, A. Müller, R. Herbst, E. Egert, *Organometallics* 6 (1987) 1824.
- [41] W. Kläui, A. Müller, G. Hägele, unveröffentlicht.
- [42] W. Kläui, A. Müller, M. Scotti, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) 45.
- [43] A. Müller, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1985.
- [44] A. Miyake, H. Kondo, *Angew. Chem.* 80 (1968) 663, 968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 631, 880.
- [45] W. Kläui, J. Okuda, M. Scotti, M. Valderrama, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) C26.
- [46] M. Scotti, M. Valderrama, S. Rojas, W. Kläui, *J. Organomet. Chem.* 301 (1986) 369.
- [47] W. Kläui, M. Scotti, M. Valderrama, S. Rojas, G. M. Sheldrick, P. G. Jones, T. Schroeder, *Angew. Chem.* 97 (1985) 697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 683.
- [48] C.-E. Song, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1988.
- [49] W. Kläui, H.-O. Asbahr, unveröffentlicht.
- [50] W. Kläui, M. Pfeffer, unveröffentlicht.
- [51] A. Nettle, M. Valderrama, R. Contreras, M. Scotti, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Werner, *Polyhedron* 7 (1988) 2095.
- [52] B. Lenders, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1988; B. Lenders, W. Kläui, M. Irmeler, G. Meyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck; B. Lenders, W. Kläui, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [53] W. Kläui, H. Hamers, *J. Organomet. Chem.* 345 (1988) 287, zit. Lit.
- [54] Siehe beispielsweise J. K. Burdett: *Molecular Shapes – Theoretical Models of Inorganic Stereochemistry*, Wiley, New York 1980, Kap. 9 und 12.
- [55] C. J. Besecker, V. W. Day, W. G. Klemperer, M. R. Thompson, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 44, zit. Lit.
- [56] R. G. Finke, B. Rapko, P. J. Domaille, *Organometallics* 5 (1986) 175, zit. Lit.
- [57] M. H. Chisholm, D. L. Clark, *Comments Inorg. Chem.* 6 (1987) 23; M. H. Chisholm, B. K. Conroy, D. L. Clark, J. C. Huffman, *Polyhedron* 7 (1988) 903, zit. Lit.
- [58] H. Shinar, G. Navon, W. Kläui, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5005.
- [59] I. Goldberg, H. Shinar, G. Navon, W. Kläui, *J. Inclusion Phenom.* 5 (1987) 181.
- [60] M. Sojka, unveröffentlicht.
- [61] E. Roman, F. Tapia, M.-T. Barrera, M. Garland, J.-Y. Le Marouille, C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.* 297 (1985) C8.
- [62] W. Bertleff, D. Köffer, W. Kläui, C.-E. Song, EP 89109979.8 (1989) (BASF AG).
- [63] W. Kläui, E. Buchholz, *Angew. Chem.* 100 (1988) 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 580.
- [64] W. Kläui, E. Buchholz, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3500.