

Komplexchemie und Metallorganische Chemie von dreizähnigen Sauerstoffliganden mit π -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 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 Metalls, 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 mehrzähnigen 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. β -Diketonate als Komponenten der Lanthanoid-Verschiebungsreagentien für die NMR-Spektroskopie, natürliche Ionophore wie Valinomycin als Antibiotika und die von Pedersen entdeckten Kronenether. Hier wird die Koordinationschemie einer Klasse von Sauerstoff-Tripodliganden („Tripod“ von tripodal = dreifüßig^[1]) beschrieben; es handelt sich um anionische Cyclopentadienylkomplexe, die aufgrund der drei $\text{P}=\text{O}$ -Funktionen^[2] ausgezeichnete dreizähnige Sauerstoffliganden mit C_{3v} -Symmetrie sind. Die Cobaltliganden werden im folgenden mit L^\ominus abgekürzt^[3]. Sie haben die allgemeine Zusammensetzung

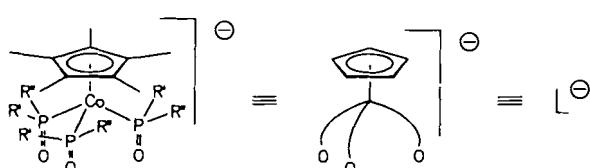
dentlich robust; obwohl sie metallorganische Verbindungen (Halbsandwichkomplexe) sind, lösen sie sich unzersetzt in wäßriger Schwefelsäure, und sie werden nicht von Luftsauerstoff und nur schwer von Salpetersäure oxidiert. Einige dieser Liganden bilden Natriumsalze, die sich sowohl in Wasser als auch 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^[10] oder sekundären Phosphinoxiden^[11] ohne Lösungsmittel auf etwa 100 °C erhitzt, erhält man direkt die Cobalt(II)-Komplexe CoL_2 , **1** der Sauerstoff-Tripodliganden. Durch Spaltung von CoL_2 mit Cyanid in Gegenwart von Luftsauerstoff läßt sich L^\ominus freisetzen^[12]. Der erste Schritt ist mechanistisch erst teilweise geklärt^[13], der zweite kann als einfacher Ligandaustausch betrachtet werden, gefolgt von Oxidation und Weiterreaktion des intermediär gebildeten $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3\ominus}$ -Ions zum stabilen Co^{III}-Komplex $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3\ominus}$. Diese Synthese gelingt als Eintopfreaktion und ermöglicht die Einführung praktisch beliebiger Substituenten R (Schema 1).

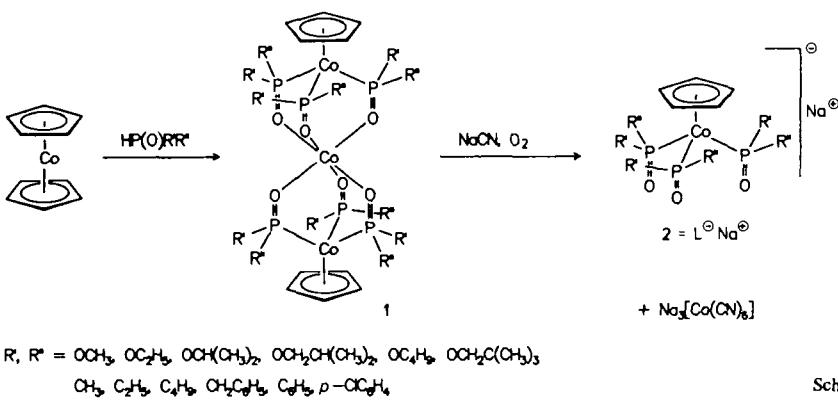
Sind R' und R'' verschieden, erhält man Tripodliganden, bei denen die drei Phosphoratome stereogene Zentren sind. Damit sind 16 stereoisomere Komplexe CoL_2 möglich (sieben Enantiomerenpaare und zwei meso-Verbindungen); sind die Substituenten R' und R'' klein, entstehen alle in vergleichbaren Mengen^[15, 16]. Wählt man dagegen R' und R'' unterschiedlich groß, gelangt man nach der Spaltung mit Cyanid zu einem einheitlichen Liganden L^\ominus , der nur noch aus dem (R,R,R)- und dem (S,S,S)-Enantiomer besteht^[17] (Abb. 1).

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



$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})\text{R}'\text{R}''\}_3]^\ominus$, R = H oder CH_3 , R', R'' = Alkyl, Aryl, OAlkyl (vgl. 2 in Schema 1). Als Rhodium-Analogon sei **3** in Schema 2 erwähnt. Die Liganden L^\ominus weisen ungewöhnliche Eigenschaften auf. Sie sind chemisch außeror-

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



Schema 1. Synthese von $2 = L^- \text{Na}^+$ 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^[18]. 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 $\text{PR}_2(\text{OMe})$ (= Methylphosphinites) einsetzen.

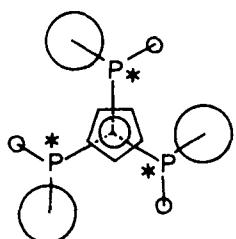


Abb. 1. Newman-Projektion von chiralen Liganden L^- mit (R,R,R)- oder (S,S,S)-Konfiguration entlang der dreizähligen Achse.

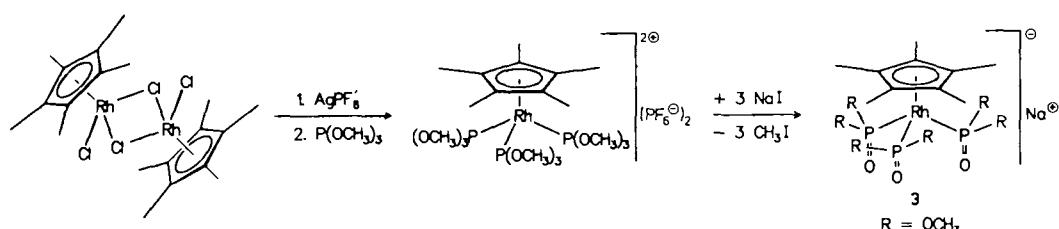
Zugang zu den Rhodium-analogen Liganden. Die Synthese von Liganden des Typs 3 mit einem C_5Me_5 (= Cp^*)Rh-Fragment gelingt auf dem in Schema 2 gezeigten Weg. Anstelle

3. Was ist die typische Komplexchemie der L^- -Liganden?

Die beiden oben erwähnten Synthesewege ergänzen sich, so daß man L^- an jeder Stelle variieren und eine ganze Klasse von monoanionischen Sauerstoff-Tripodliganden mit 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 $L^- \text{Na}^+ 2$ 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.

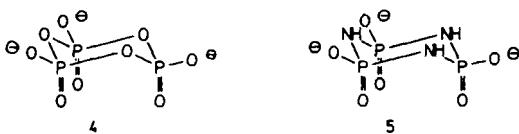
- Ist er ein starker oder ein schwacher Ligand, d.h. verursacht er eine große oder kleine Ligandenfeldaufspaltung Δ_0 ?
 - Ist er ein harter oder ein weicher Ligand?

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

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

Der Ligand L^\ominus hat eine starke Tendenz, dreizähnig facial auch solche Metall-Ionen zu binden, die diese Koordination nicht favorisieren (siehe z. B. [23]). Einfache Modelle für L^\ominus wären Trimetaphosphat $[P_3O_9]^{3\ominus}$ 4 oder Trimetaphosphimat $[P_3O_6(NH)_3]^{3\ominus}$ 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^[6, 7]. 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 Sechsringes viel weniger zur Chelatbildung neigt als L^{\ominus} . Beispielsweise wirkt er gegenüber Cu^{2+} im Komplex

[Cu(H₂O)₂{P₃O₆(NH)₃}₂]⁴⁻ nur als zweizähniger P=O-Ligand^[24]. Die ursprüngliche Sesselkonformation des Sechsringes ist so verzerrt, daß die dritte Koordinationsstelle vom Kupfer-Ion weggedreht ist. Statt dessen sind die axialen Positionen des CuO₆-Oktaeders von Wasser besetzt. Dadurch erreicht das Cu^{II}-Ion ein deutlich gestrecktes Koordinationspolyeder. In der analogen Verbindung [Cu(L_{OE})₂] wirken dagegen die Liganden L[⊖] als dreizähnige P=O-Liganden, und die Jahn-Teller-Verzerrung des CuO₆-Oktaeders ist besonders klein^[21]. In den polymeren Verbindungen NaM^{II}{P₃O₆(NH)₃} · 7H₂O, M = Zn^{II}, Co^{II}, verbrückt Trimetaphosphimat als dreizähniger Ligand zwei Zink- bzw. Cobalt-Ionen, indem es zu einem Metall-Ion zwei und zu dem anderen eine M-O-Bindung bildet^[25]. Im komplexen Salz K_{1.3}(NH₄)_{1.7}[Pr{P₃O₆(NH)₃}₂] · 8H₂O erreicht das Praseodym-Ion die Koordinationszahl acht dadurch, daß das eine Trimetaphosphimat als dreizähniger terminaler Ligand wirkt, während das zweite die Funktion eines fünfzähligen verbrückenden Liganden übernimmt^[26].

3.2. Wie stabil sind die Komplexe?

Um die hohe Komplexbildungstendenz des Liganden L⁶⁻ zu verstehen und quantitativ zu erfassen, hat *Anderegg* eine Reihe von Stabilitätskonstanten bestimmt und thermodynamische Messungen durchgeführt^[27].

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

Tabelle 1. Komplexstabilitätskonstanten $\log K_1$ und $\log \beta_2$ von Loe^{\oplus} 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 β_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^+ ist zwar weniger stabil als *Lehns* Cryptanden-Komplexe, aber immerhin stabiler als Kronenether-Komplexe von Na^+ .

3) Man findet keine Selektivität bei den 3d-Übergangsmetall-Ionen (Abb. 3). Bei Ethylen diamin, 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 Ethylen diamin. Zwei Liganden verhalten sich anders: der Sauerstoff-Tripodligand Loe^{\ominus} und Tri polyphosphat. Bei diesen beiden Liganden sind alle Komplexstabilitätskonstanten hoch und fast unabhängig vom Metall-Ion. Thermochemische Messungen erklären den Unterschied: Liganden wie Ethylen diamin befolgen die Ir-

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

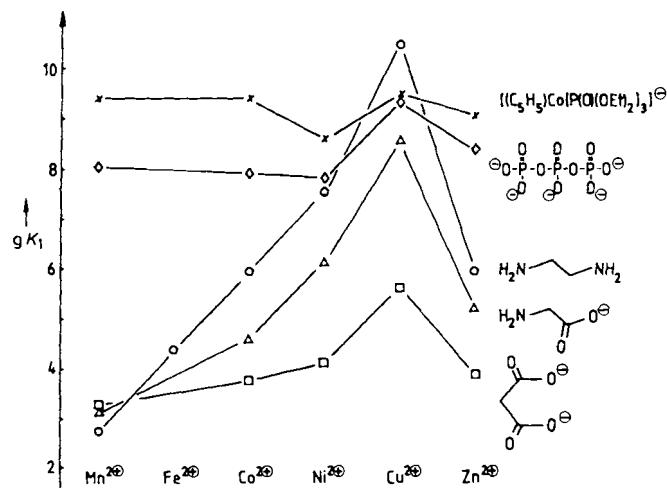
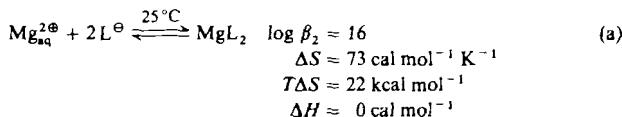


Abb. 3. Graphische Darstellung der Komplexstabilitätskonstanten $\log K_1$ von L_{OEt}^{\ominus} und einigen typischen Chelatliganden mit den Metall-Ionen Mn^{2+} – Zn^{2+} . K_1 gilt für die Reaktion $\text{M}^{2+} + \text{Ligand} \rightleftharpoons \text{M}(\text{Ligand})^{n\ominus}$.

ving-Williams-Reihe, weil von Mn bis Cu die Komplexbildung immer *exothermer* wird und ΔH 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^{\ominus} 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 ΔS ($73 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) 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}^{\ominus} das Lösungsmittel Wasser sehr stark strukturiert; diese Ordnung geht bei der Komplexbildung weitgehend verloren.

3.3. Sauerstoff-Tripodliganden L^{\ominus} : 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^[18, 28] der (d-d)-Bandenlagen ermöglicht die Einordnung der Liganden in die spektrochemische^[29] und in die nephelauxetische Reihe^[29, 30] (Abb. 4). Die Liganden gehören zu den schwächsten Sauerstoffliganden, deutlich schwächer als Wasser und etwa bei Fluorid einzurichten. 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 $\text{Cp}^* \text{Rh}$ -Fragment keine Möglichkeiten bieten, d-Elektronendichte von Metall-Ionen, die an die $\text{P}=\text{O}$ -Brücken koordiniert sind, über den Liganden zu delokalisieren^[31]. In erster Näherung sind die elektronischen Eigenschaften der Tripodliganden etwa denen von Fluorid und Oxid gleichzusetzen^[32].

3.4. $[\text{CoL}_2]^{\oplus}$, 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 d⁶-low-spin-Elektronenkonfiguration^[33]. 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.^[34] erstmals beschriebene paramagnetische d⁶-high-spin-Ion $[\text{CoF}_6]^{3\ominus}$ in die Lehrbücher eingegangen. Da $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3\oplus}$ low-spin-Konfiguration aufweist^[35], und L^{\ominus} in seinen elektronischen Eigenschaften zwischen Fluorid und Wasser steht, ist natürlich die Frage nach dem Magnetismus von Cobalt^{III}-Komplexen der Liganden L^{\ominus} von besonderem Interesse. Würden die $[\text{CoL}_2]^{\oplus}$ -Komplexe low-spin-konfiguriert sein oder ein zweites Beispiel von oktaedrischem Co^{III} mit high-spin-Konfiguration (neben $[\text{CoF}_6]^{3\ominus}$) geben? Wir stellten $[\text{Co}(\text{L}_{\text{OEt}})_2]\text{PF}_6$ durch elektrochemische Oxidation von $[\text{Co}(\text{L}_{\text{OEt}})_2]$ dar^[36, 37]. Die Verbindung ist dunkelgrün und paramagnetisch bei Raumtemperatur, wird aber beim Abkühlen zitronengelb und diamagnetisch. Offenbar liegt die Energiedifferenz zwischen den beiden Elektronenkonfigurationen d⁶/high spin und d⁶/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 d⁶/high spin und d⁶/low spin entsprechen zwei verschiedenen Chromophoren.

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

Spektrochemische Reihe $\Delta_o = f(\text{Ligand})$											
$\text{Br}^{\ominus} < \text{SCN}^{\ominus} < \text{Cl}^{\ominus} < \text{N}_3^{\ominus} < \text{F}^{\ominus} \approx \boxed{L^{\ominus}} \approx \text{DMSO} \approx \text{OH}^{\ominus} < \text{ox}^{2\ominus} < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{SO}_3^{2\ominus} < \text{NO}_2^{\ominus} < \text{CN}^{\ominus}$											
0.72	0.75	0.78	0.83	0.9	0.91	0.99	1.00	1.25	1.3	~1.4	~1.7

Nephelauxetische Reihe

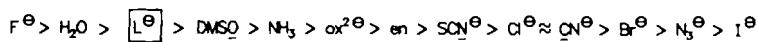


Abb. 4. Einordnung der Liganden L^{\ominus} in die spektrochemische und die nephelauxetische Reihe. Unterstrichen sind diejenigen Elemente, die direkt an das Zentralatom des Komplexes gebunden sind.

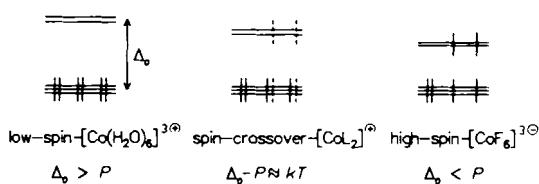


Abb. 5. d-Orbitalaufspaltung und Magnetismus von Cobalt(III)-Komplexen im oktaedrischen Ligandenfeld (Einelektronennäherung, Δ_0 = Ligandenfeldaufspaltung, P = Spinpaarungsenergie).

Durch Variation der Substituenten an den Phosphoratomen der Tripodliganden kann man die Lage des Spin-Gleichgewichtes fast beliebig steuern^[28, 38]. Abbildung 6 zeigt dies anhand der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung δ des ^{31}P -NMR-Signals der Komplexe $[\text{Co}(\text{L}_R)_2]^{\oplus}$ (**6a–6e**: R = Et, OMe, OEt, OnBu, 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

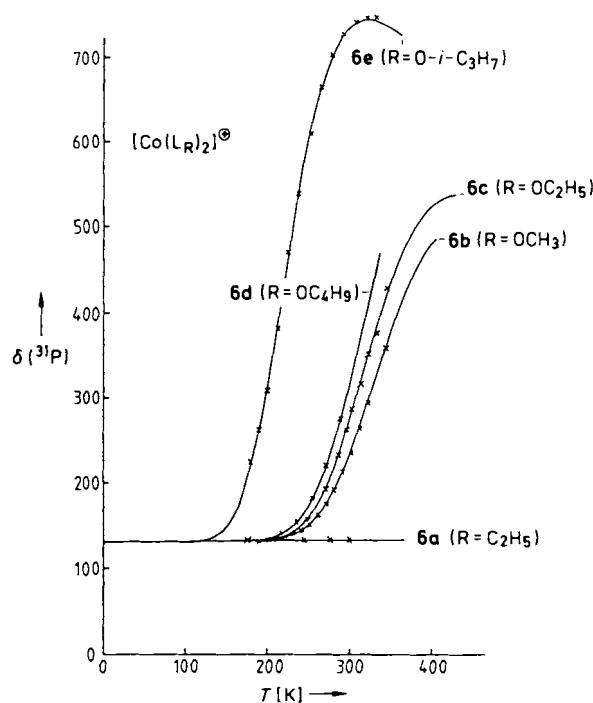


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebung der $[\text{Co}(\text{L}_R)_2]^{\oplus}$ -Komplexe **6a–e**.

der Ersatz der elektronenziehenden Alkoxy- durch die elektronenschiebenden Ethylgruppen zu einer größeren Ligandenfeldaufspaltung und Stabilisierung der diamagnetischen low-spin-Elektronenkonfiguration. $\text{L}_{\text{Oip}}^{\ominus}$ 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 aufgeweittem 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-

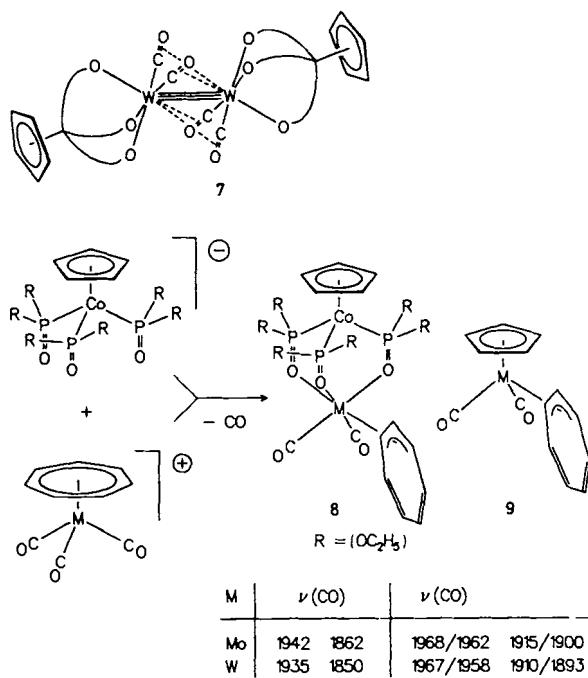
rakterisierung und magnetische Messung ergeben ein konsistentes Bild der Tripodliganden: über elektronische und/oder sterische Effekte der Substituenten R lässt sich eine Feinabstimmung der Ligandenfeldstärke erreichen; sie sind aber immer sehr schwache und harte Sauerstoffliganden.

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

Die Einordnung von 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)^[39]. Die Reduktionspotentiale (III/II) von Vanadium, Chrom und Eisen liegen in den ML_2 -Komplexen um 950 bis 1050 mV negativer als die der entsprechenden Aqua-Ionen^[37, 39]! Daher ist es bemerkenswert, daß man auch Metallcarbonyl-Fragmente mit den Liganden L^{\ominus} stabilisieren kann. So reagiert Hexacarbonylwolfram mit NaLO_{Et} 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^[40].

In Schema 3 ist die Reaktion von L^{\ominus} mit den Tropylium-Komplexen $[(\text{C}_5\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^{\oplus}$ (M = Mo, W) gezeigt: Ein Kohlenmonoxid-Ligand wird verdrängt, und der symmetrisch (η^7)-koordinierte C_5H_7 -Ring geht in ein allylisch (η^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 L^{\ominus} und 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 Eigenchaften bestehen:

In **8** liegen die CO-Banden um 25 bis 50 Wellenzahlen niedriger als in **9**. Sowohl in den L^{\ominus} -Komplexen als auch in den isoelektronischen Cyclopentadienyl-Verbindungen beobachtet man fluktuierendes Verhalten des allylisch gebundenen Tropylium-Rings^[41] (Abb. 7, oberer Teil). Die metallo trope 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 L^{\ominus} ist kein anderer Sauerstoffligand bekannt, der das Fragment $[\text{Mo}(\eta^3-\text{C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_2]^{\oplus}$ effizient stabilisieren kann. Da L^{\ominus} im Gegensatz zu Cp^{\ominus} nur schwach basisch ist^[27], lassen sich manche Tripod-Komplexe von Carbonylmetall-Fragmenten auch in wäßriger Lösung herstellen und umsetzen. So reagieren die Acetonitril-Komplexe $[(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3]^{\oplus}$ (M = Cr, Mo, W) in Wasser glatt zu $[\text{LM}(\text{CO})_3]^{\ominus}$ **10**^[42]. Auch Allyl-, Hydrido-, Alkyl- und Carbin-Derivate von Carbonylmolybdän- und -wolfram-Kom-



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

plexen lassen sich ebenso gut durch 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 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-

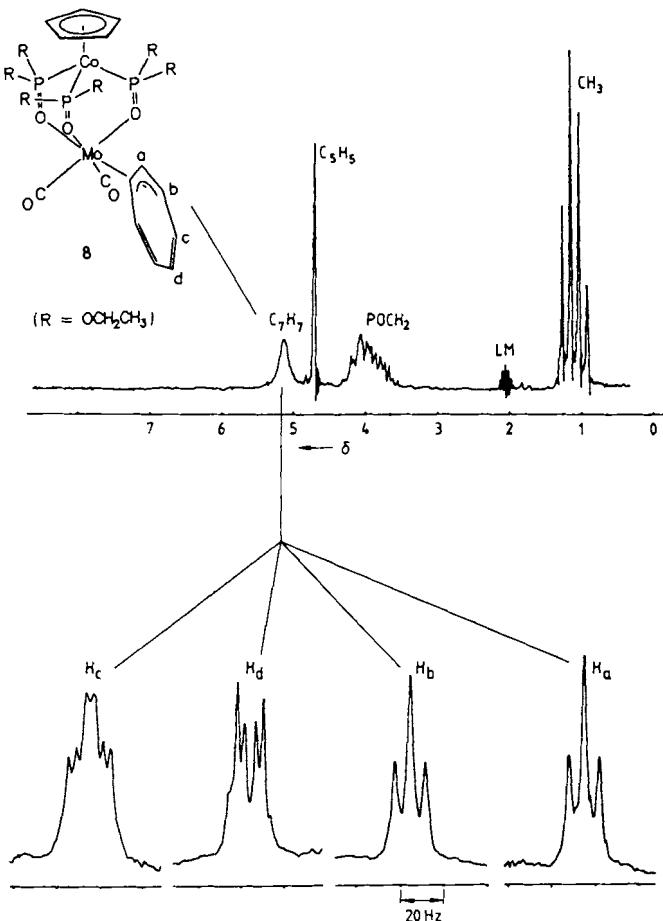
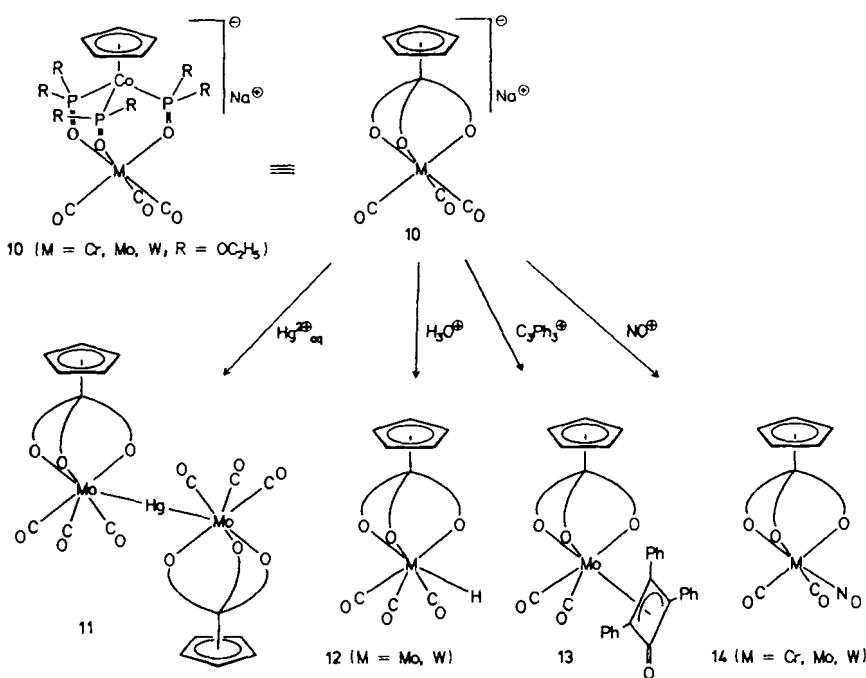
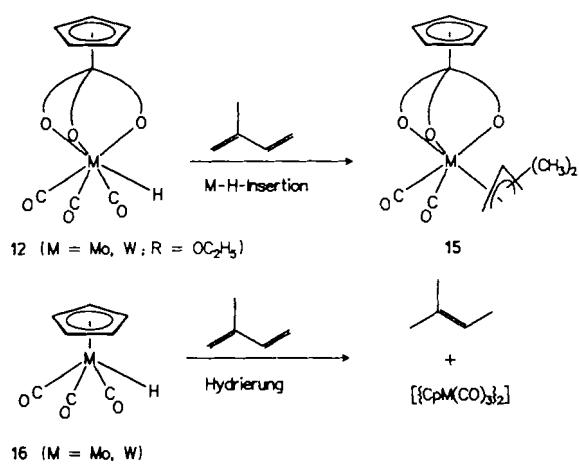


Abb. 7. ^1H -NMR-Spektrum von 8 für $\text{M} = \text{Mo}$. Oberer Teil: Übersichtsspektrum (298 K, 60 MHz; LM = Lösungsmittel [D_6 Aceton]). Unterer Teil: Bereich des C_5H_5 -Signals bei 193 K (270 MHz).

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.

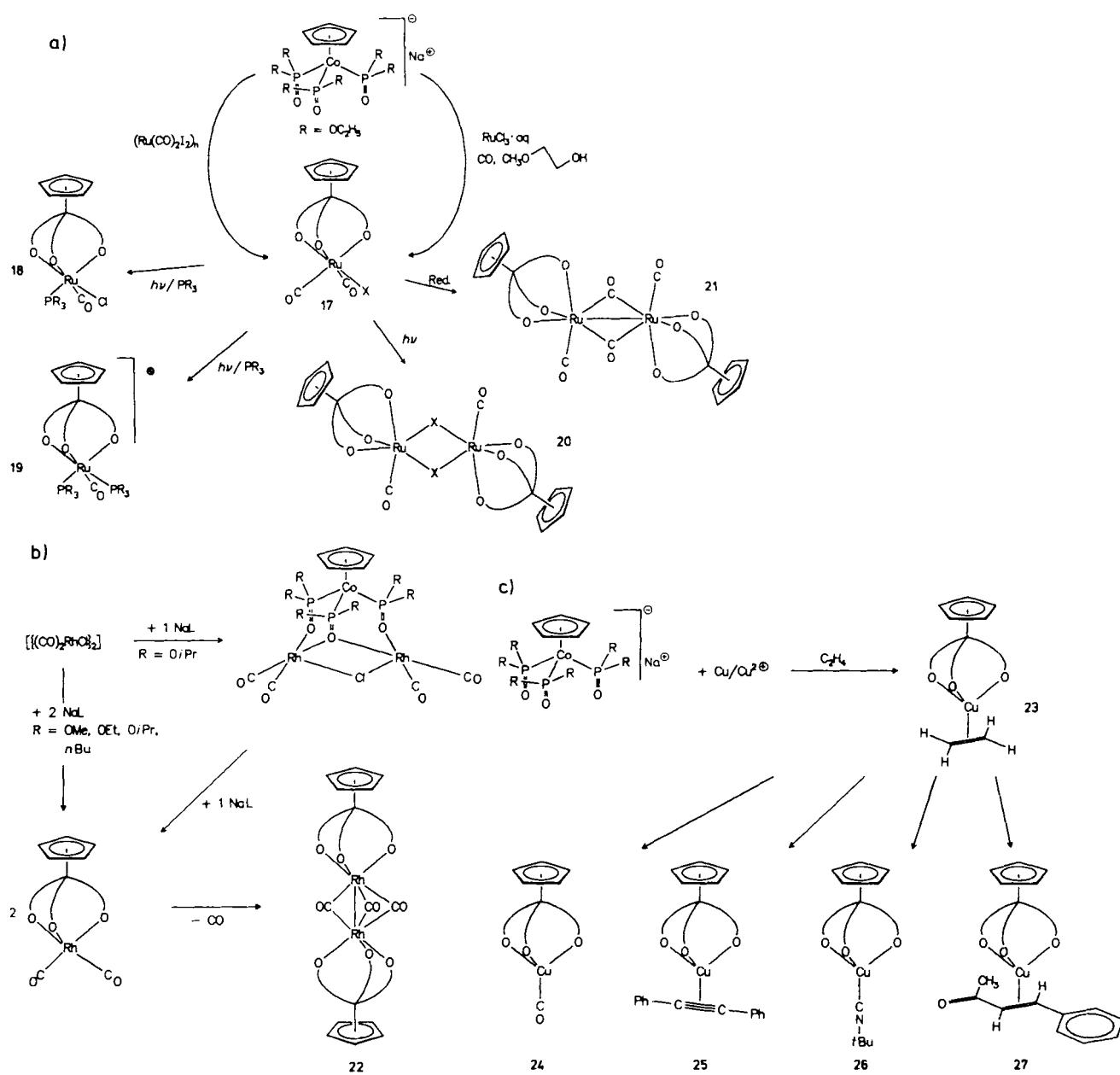




metallverbindungen mit Tripodliganden. Beispiele sind die Verbindungen $[LMn(CO)_3]$ ^[45], $[LRe(CO)_3]$ ^[45], die Ru-Komplexe **17–21**^[43], $[LRu(C_6H_6)]PF_6$ ^[18], Rh^I-Komplexe des Typs $[LRh(\text{olefin})_2]$ ^[46], $[LRh(\mu\text{-CO})_3RhL]$ **22**^[47, 48], $[LRh(C_5Me_5)]PF_6$ ^[18], $[LIr(CO)_2]$ ^[49], $[LPd(dmba)]$ ($dmba = o\text{-}(N,N\text{-Dimethylaminobenzyl)}\text{-}C^2,N$)^[50], $[LPtMe_3]$ ^[51] und die Cu^I-Komplexe **23–27**^[16, 52] (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^\ominus : gute π -Donorliganden!

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



Schema 4. Synthesewege zu a) Ruthenium-, b) Rhodium- und c) Kupfer(I)-Komplexen mit L^\ominus . 23: Synthese in $H_2O/Pentan$. 1H -NMR: $\delta = 4.0$ (C_2H_4) (freies C_2H_4 ; $\delta = 5.3$). 24, $R = C_2H_5$; $\nu(CO) = 2040\text{ cm}^{-1}$; Abspaltung von CO bei $150^\circ C$.

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 $C_5H_5^\ominus > C_5Me_5^\ominus \approx B(pz)_4^\ominus \approx HB(pz)_3^\ominus > L_{OEt}^\ominus > L_{OPr}^\ominus$ ($pz = \text{Pyrazolyl}$) um 25 bis 50 cm^{-1} ^[53]. Die Antwort ist in der Überschrift dieses Abschnitts vorweggenommen: Die Sauerstoff-Tripodliganden sind gute π -Donoren. Im MO-Schema (Abb. 8) ist veran-

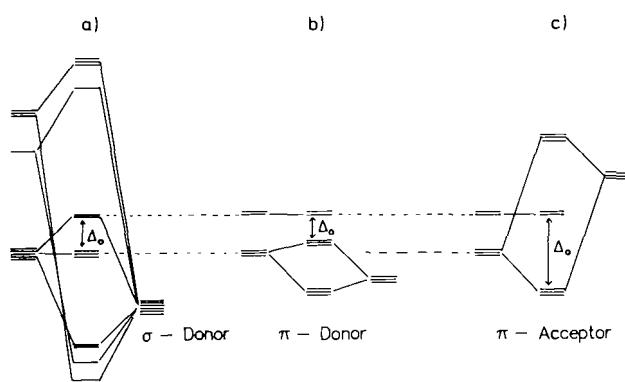


Abb. 8. Der Einfluß von σ -Donor-, π -Donor- und π -Acceptorvermögen auf die Ligandenfeldaufspaltung Δ_0 .

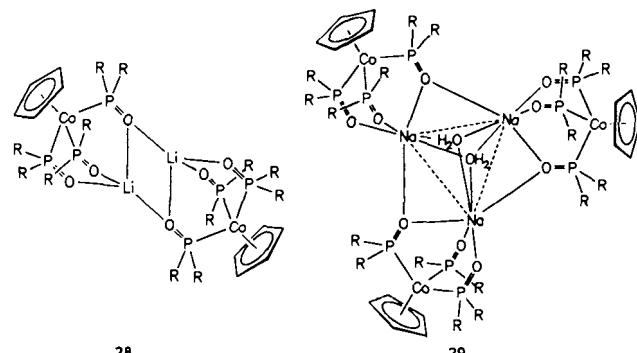
schaulicht, wie σ - und π -Wechselwirkung zwischen Metall und Liganden die Ligandenfeldaufspaltung in einem oktaedrischen Komplex beeinflussen^[54]. In a) ist nur das σ -Donorvermögen der Liganden berücksichtigt: Die t_{2g} -Orbitale sind daher exakt nichtbindend, die e_g -Orbitale antibindend; mit zunehmendem σ -Donorvermögen steigt die Energie der e_g -Orbitale, und die Ligandenfeldaufspaltung Δ_0 wird größer. Die zusätzliche π -Wechselwirkung ist unter b) und c) separat gezeichnet: Durch π -Donorwechselwirkung werden auch die t_{2g} -Orbitale antibindend, und damit wird Δ_0 kleiner. Durch π -Acceptorwechselwirkung werden die t_{2g} -Orbitale energetisch abgesenkt, und Δ_0 wird vergrößert. Die experimentell gefundene Ligandenfeldaufspaltung Δ_0 setzt sich aus diesen drei Beiträgen zusammen. Der auffallend kleine Wert von Δ_0 bei Komplexen der Sauerstoff-Tripodliganden L^\ominus ist mit der Annahme erklärbar, daß ihr π -Donorvermögen (relativ zum σ -Donorvermögen) stärker ist als bei den meisten anderen Sauerstoffliganden, während das π -Acceptorverhalten ganz zu vernachlässigen ist. Durch das starke π -Donorvermögen von L^\ominus wird die Energie der t_{2g} -Orbitale erhöht und damit die Energiedifferenz zu den π^* -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 π -Donorvermögen induziert starke Rückbindung in die vis-à-vis stehenden Metall-CO-Bindungen. Interessanterweise findet man ähnliche Verhältnisse bei den Polyoxometallaten, von denen *Klemperer et al.*^[55] und *Finke et al.*^[56] 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 π -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^[57]. Wie bei den Komplexen der Sauerstoff-Tripodliganden sind auch bei den Clustern mit Alkoxidliganden die π -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^[58]. Der Transportmechanismus ist noch nicht eindeutig geklärt, aber möglicherweise ist für die hohe Selektivität maßgebend, daß das Lithium-Salz LiL_{OEt} in lipophilen Medien als Dimer **28** vorliegt^[59], während NaL_{OEt} Trimere der Zusammensetzung $Na_3L_3(H_2O)_2$ **29** bildet^[39].

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



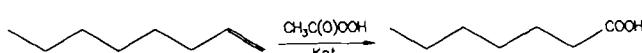
28

29

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.

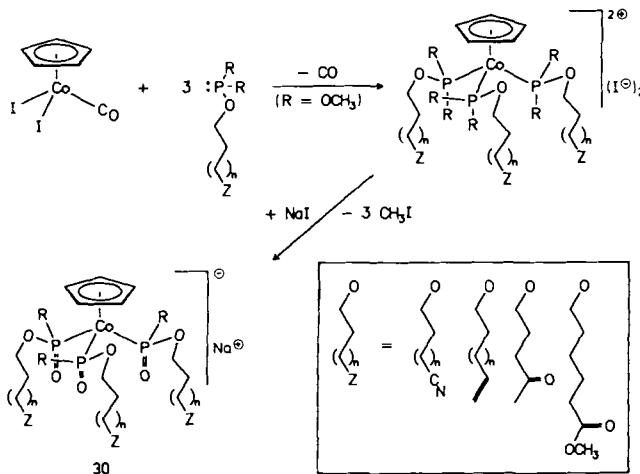
In Abschnitt 5 wurde gezeigt, daß die Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen in Übergangsmetallkomplexen von Sauerstoff-Tripodliganden vom synergistischen Effekt sich gegenüberstehender π -Donor- und π -Acceptorliganden kontrolliert wird. Für katalytische Anwendungen sind jedoch die zu durchlaufenden 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 Katalysecyclus 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^[60]. Der dabei wahrscheinlich gebildete Oxo-ruthenium-Komplex wurde noch nicht identifiziert. Bei anderen Sauerstoff-Übertragungsreaktionen lassen sich auch Tripod-Oxovanadium-Komplexe als Katalysatorvorläufer einsetzen^[61].



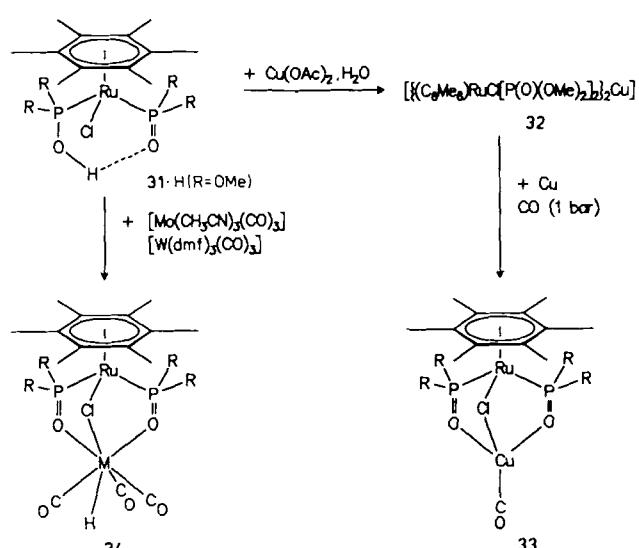
Schema 5. Die Oxidation von 1-Octen zu Heptansäure durch Peressigsäure mit $[L_{Oct}, Ru(CO)_2Cl]$ als Katalysatorvorläufer. Reaktionsbedingungen: wäßrige Lösung, 10% Überschuß an Peressigsäure, 60 → 20 °C. Ausbeute: 75% (mit Katalysator 1:4000), 4% (ohne Katalysator).

Viele Reaktionen niedrigwertiger Organometall-Fragmente in Tripodligand-Komplexen sind in ihrem Modellcharakter für Reaktionen auf der Oberfläche heterogener Metall-oxid-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 Katalysecyclen 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 Katalysecyclen drängen sich diese neuen Ligandentypen geradezu auf^[62].

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**[⊖] 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^[63]. 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^[63]. 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^[64]. 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^[64] zum O,O,Cl -Liganden **31**[⊖] 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 dreizähnige Sauerstoff-Liganden mit C_{3v} -Symmetrie. Es gibt keine organischen Liganden dieses Typs. Das von Weber und Fluck beschriebene[2] Hexaethyl- P,P',P' -phosphonatyltris(phosphonat) $P\{P(O)(OEt)_2\}_3$ [3], das Trimetaphosphat-Ion $[P_3O_9]^{3\ominus}$ [4, 5] und das Trimetaphosphimat-Ion $[P_3(NH_3)O_6]^{3\ominus}$ [6, 7] können ebenfalls über die $P=O$ -Gruppen als dreizähnige Sauerstoffliganden reagieren.
- [2] D. Weber, E. Fluck, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 60.
- [3] H. W. Roessky, H. Djarraha, 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-(diorganophosphato)-Cobaltat, -phosphonato-Cobalt und -phosphinito-Cobaltat. Sie leiten sich von den an das Cobalt(III)-Zentrum gebundenen Gruppierungen $-P(O)R'R''$ ab. Die Anionen $P(O^{\ominus})(OR)_2$ heißen als Diester der Phosphorigen Säure Phosphito-Liganden, die Anionen $P(O^{\ominus})(OR)_2$ 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 Phosphinoxiden $HP(O)R_2$ unter Wasserstoffabspaltung zu thermisch labilen Cobalt(I)-Komplexen der Zusammensetzung $\left[(C_5H_5)_2Co\{exo-1-[P(O)R_2]C_5H_5\}\right]$ 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. Herold-Bründić, M. Brubo, *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. Gülich, *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; F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 4. Aufl. 1982, Kap. 21-F.
- [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. Irmler, 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 8910997.8 (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.