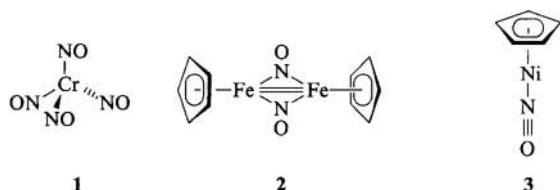


Zwischen Sternen und Metallen: Phosphormonoxid, PO

Von Wolfgang A. Herrmann*

Nitroprussidnatrium^[1a], rotes und schwarzes Roussisches Salz^[1b] – so begegnet das Stickstoffmonoxid als Komplexligand dem Studienanfänger im Grundpraktikum, während sein fortgeschrittener Kommilitone über den „ π -Säure-Liganden“ in Organometallkomplexen wie 1–3^[2,3] Bescheid zu wissen hat.



Schon der alte „Emeléus-Andersen“, Jahrgang 1940, schwärmt von der großen Zukunft der Nitrosyl-Komplexverbindungen^[4]. Tatsächlich hat sich diese Chemie parallel zu der von Hieber und seiner Schule auf den Weg gebrachten Metallcarbonyl-Forschung stattlich entwickelt^[5]. Gemeinsamkeiten gründen auf der Isovalenz-Beziehung zwischen Kohlenmonoxid und dem Nitrosyl-Kation („Nitrosonium“-Ion), das man in stabilen Salzen wie $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ kennt:

1) CO und in noch stärkerem Maße NO^+ wirken gegenüber niedervalenten Metallen als π -Acceptor-Liganden par excellence. Die NO-Valenzschwingungsfrequenzen nehmen bei Metallkomplexierung stärker ab ($300\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) als jene von CO ($100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$).

2) CO und NO^+ sind im Normalfall Drei-Elektronen-Liganden mit linearen M-C-O- bzw. M-N-O-Atomsequenzen ähnlicher Abmessungen. Entsprechend existieren isoelektronische Komplexserien, z. B. für tetraedrisch konfigurierte Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{CO})_n(\text{NO})_{4-n}]$ ($n = 0\text{--}4$) (Tabelle 1), innerhalb derer regelmäßige Eigenschaftsabstufun-

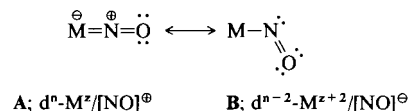
Tabelle 1. Schmelzpunkte [$^{\circ}\text{C}$] und NO-Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] einer isovalenzelektronischen Reihe von CO/NO-Metallkomplexen.

	$[\text{Cr}(\text{NO})_4]$	$[\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3]$	$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$	$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
Fp	39	27	18	– 1	– 19
$\nu(\text{NO})$	1721	1823, 1734	1810, 1766	1806	–

gen bestehen. Der bereits in der Frühzeit dieser Chemie formulierte „Seelsche Nitrosylverschiebungssatz“ (1942) fa t Komplexe dieser Art zusammen^[3a] und ermöglicht ein gewisses Maß an Reaktionsplanung. μ_2 - (vgl. 2) und μ_3 -Koordination ist für den Nitrosyl-Liganden bekannt, kommt aber seltener vor als bei Kohlenmonoxid.

3) Im Gegensatz zum Kohlenmonoxid gibt es auch Komplexe mit gewinkelter M–N–O-Anordnung (Ein-Elektronen-Ligand), und zwar im Sinne des Isomerengleichgewichts A (linear) \leftrightarrow B (gewinkelt).

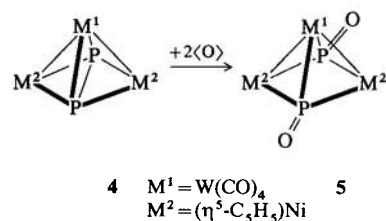
Ein Beispiel für Anordnung B ist das quadratisch-pyramidal strukturierte Kation $[\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{NO})]^{+16]}$. Anordnung B erscheint dann, wenn das π^* -Acceptororbital des NO^+ -Liganden relativ zu den Metall-d-Orbitalen energetisch so weit erniedrigt ist, daß ein d-Elektronenpaar auf den Liganden übertragen werden kann und dort stereochemisch wirksam wird. IR-spektroskopisch sind A und B nicht zuverlässig unterscheidbar.



4) NO-Liganden werden weit weniger leicht verdrängt als Kohlenmonoxid. Die meisten NO-Reaktionen sind von Redoxprozessen begleitet, was diese Chemie nicht unbeträchtlich kompliziert.

Anwendungen von Nitrosyl-Komplexen sieht man erst neuerdings in der Katalyse, z. B. in der Olefin-Metathese mit dem System $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]/[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlCl}_2]$, doch steht die Bedeutung der Stoffklasse hier weit hinter jener der Metallcarbonyle zurück. Akademisch von Interesse sind die neueren Thionitrosyl(NS)-Komplexe, die man bevorzugt aus Trithiazyltrichlorid (*cyclo*- $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$) oder Thionitrosyl-Salzen $[\text{NS}][\text{Y}]$ herstellt^[7].

Diese Kurzfassung über das Thema Nitrosyl-Metallkomplexe soll mögliche Perspektiven beleuchten, die man sich für die soeben aus der Taufe gehobene Klasse der *Phosphormonoxid*-Komplexe ausdenken kann: Aus der angestammten Phosphor-Chemie kommend, berichten Otto J. Scherer et al. in diesem Heft^[8] über einen ersten Metallkomplex des bislang nur „zwischen den Sternen“ (spektroskopisch) gesichteten PO-Moleküls. Elegant mittels Bis(trimethylsilyl)-peroxid gelingt in 60 % Ausbeute die Oxidation des quadratisch-pyramidalen $[\text{WNi}_2\text{P}_2]$ -Komplexes 4 zu dem (struktur-analogen) $[\text{WNi}_2(\text{P}=\text{O})_2]$ -Derivat 5 vom *nido*-Ger ststruk-



turtyp^[8]. Die P–P-Bindung wird dabei gespalten, und beide PO-Gruppen nehmen Br ckenpositionen ein (μ_3 -Koordination). Die zu $146\text{--}148\text{ pm}$ ermittelten P–O-Abstände sind sehr lang. Dennoch weichen sie von den für freies PO errechneten und experimentell gefundenen Daten nicht ab. Die IR-Daten überraschen: $\nu(\text{PO}) = 1218\text{ cm}^{-1}$ (frei) und 1260 cm^{-1} im Komplex 5. Für CO und NO sowie die homologen Liganden CS bzw. NS sind die Differenzen gr -

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

ber, insbesondere in der verbrückten Form: $\nu(\text{NO}^+) = 2376 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{NO}) = 2250 \text{ cm}^{-1}$ (frei), ca. 1350 cm^{-1} in μ_3 -Koordination. Ein Vergleich mit den höheren Homologen des Kohlenmonoxids – Thio-, Seleno- und Tellurocarbonyl^[9] – lehrt, daß die Signifikanz von IR-Aussagen in der angegebenen Reihe abnimmt. Immerhin bleiben bei Brückenkoordination die Unterschiede zwischen den freien Liganden, soweit Daten verfügbar, und ihrer metallfixierten Form erhalten (Tabelle 2). Allerdings muß man bei der Inter-

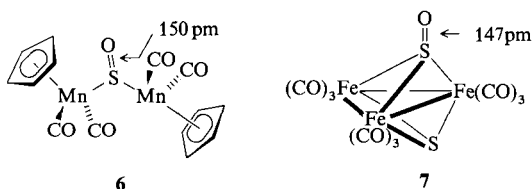
Tabelle 2. Charakteristische Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Bindungslängen [pm] von Metallkomplexen höherer Chalcogen-Derivate des Kohlenmonoxids[a].

	M–CO	M–CS	M–CSe	M–CTe
$\nu(\text{CX})$	2000–1800	1450–1150	1130–1060	ca. 1050
$d(\text{CX})$	113–118	143–178	ca. 160	190–195
$d(\text{MC})$	170–190	ca. 188	ca. 191	ca. 180

[a] X = Chalcogenatom. Daten für neutrale Metallkomplexe (η^1 -Koordination), die Werte der untersten Reihe gelten für $\text{M}=\text{Os}$.

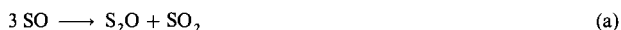
pretation von IR-Daten insbesondere dann achtgeben, wenn infolge komplexerer Strukturen Schwingungskopplungen zu vermuten sind. Dennoch wird die Bindung all dieser zweiatomigen Liganden bei der Metallkomplexierung geschwächt. Mit zunehmender Basizität ($\text{O} < \text{S} < \text{Se} < \text{Te}$) steigt die Bereitschaft für eine zusätzliche intermolekulare Metallkomplexierung dieser Liganden. Der *trans*-Einfluß nimmt in der Reihe $\text{CO} < \text{CS} < \text{CSe} < \text{CTe}$ zu^[9c]. CS und NS sind bessere σ -Donoren und stärkere π -Acceptoren als ihre Sauerstoffanaloga und passen sich an die Gegebenheiten des Komplexfragments wesentlich besser an als diese.

Und die Nachbarn von PO? Während sich SiO und BO^+ – beide carbonyl-analog? – bis heute allen Versuchen ihrer Metallkomplexierung widersetzt haben, sind SO-Komplexe wohl bekannt^[10]. Brückengebundenem Schwefelmonoxid begegnet man in den Komplexen 6 (aus Thiiran-1-oxid) und 7 (aus dem μ_3 -Disulfido-Komplex mit H_2O_2), in denen SO als Vier-Elektronen-Ligand wirkt. Die Lewis-Basizität von



metallständigem P_x - und S_x -Liganden-Ensembles ermöglicht deren vergleichsweise leichte Oxidation, wohingegen Nitrido- und Carbido-Komplexe diesbezüglich zumeist inert sind, auch im Falle sterisch exponierter N- bzw. C-Atome. Der SO-Ligand hat, wie IR- und Röntgenbeugungsdaten belegen, im komplexierten Zustand unabhängig von seiner

Koordinationsart eine schwächere Bindung als im freien Zustand: $\nu(\text{SO}) = 1137 \text{ cm}^{-1}$ (frei), $1050\text{--}1130 \text{ cm}^{-1}$ (komplexiert)^[10]. Für SO liegt eine dem CO ähnliche Grenzorbitsituation vor, nur daß die beiden zusätzlichen Elektronen das antibindende 3π -Orbital besetzen und die Abwinkelung der Atomsequenz MSO nach sich ziehen [η^1 -Koordination, z. B. $[\text{IrCl}(\text{SO})\{\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\}_2]$). Leichte Abspaltung ($\rightarrow \text{SO}$) und Oxidation ($\rightarrow \text{L}_x\text{M-SO}_2$) erscheinen typisch für terminal gebundenes Schwefelmonoxid, das ja im freien Zustand äußerst rasch gemäß Gleichung (a) disproportioniert.



Sieht man Scherers PO-Komplex 5 im Kontext der nächsten Verwandten (NO, NS, SO), dann läßt sich eine große Strukturvielfalt erwarten. Trotz der geringen Aussicht auf ein *endständig* metallgebundenes Phosphormonoxid sollte sich über PO-Funktionalisierungsreaktionen eine interessante Synthesechemie entwickeln lassen. Setzt man in 5 für M^1 eine weniger reaktive Gruppe (Isolobalprinzip!), dann wäre beispielhaft an die Reduktion $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{P}$ oder an Olefinierungen $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{P}=\text{CH}_2$ (mit Tebbe-Reagens?) zu denken. Auch Cluster-Kupplungen über P–P-Bindungen (mit niedervalenten Titan- oder Samarium-Reagentien) sowie „Metathese“-Reaktionen im Sinne $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{P}=\text{S}$ lassen sich formulieren.

- [1] Zur Erinnerung: a) „Dinatriumnitrosylprussiat“ = $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$, isoelektronisch mit $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_5]$; b) Herzustellen per Durchleiten von Stickstoffmonoxid durch eine wäßrige Suspension von Eisen(II)-sulfid in verdünntem Alkalimetallsulfid; $\text{M}_2[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2]$ (rot) und $\text{M}[\text{Fe}_4(\text{NO})_8\text{S}_4]$ (schwarz).
- [2] Zusammenfassungen: a) B. F. G. Johnson, J. A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.* 7 (1966) 277; b) W. P. Griffith, *Adv. Organomet. Chem.* 7 (1968) 211; c) R. Eisenberg, C. D. Meyer, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 26; d) D. M. P. Mingos, D. J. Sherman, *Adv. Inorg. Chem.* 34 (1989) 293.
- [3] a) Das homoleptische $[\text{Cr}(\text{NO})_4]$ 1 wurde erst im Jahre 1972 beschrieben: M. Herberhold, A. Razavi, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1092; b) 2: H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* 14 (1968) 173; J. L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer, V. W. Day, D. A. Iske, *ibid.* 64 (1974) C16; c) 3: vgl. G. Brauer (Hrsg.): *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Band, 3. Aufl., Enke-Verlag, Stuttgart 1981, S. 1989 ff.
- [4] H. J. Emeléus, J. S. Andersen: *Ergebnisse und Probleme der modernen Anorganischen Chemie*, Julius Springer, Berlin 1940.
- [5] W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 383 (1990) 21; vgl. auch *Chem. Unserer Zeit* 22 (1988) 113.
- [6] D. J. Hodgson, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2349.
- [7] M. Herberhold, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 29 (1981) 365.
- [8] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 103 (1991) 861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) Nr. 7.
- [9] a) I. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 359; b) W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 167; c) G. R. Clark, K. Marsden, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, *ibid.* 338 (1988) 393; d) Zusammenfassung: H. Werner, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1077.
- [10] a) G. Schmid, G. Ritter, T. Debaerdemaker, *Chem. Ber.* 108 (1975) 3008; b) Zusammenfassung: W. A. Schenk, *Angew. Chem.* 99 (1987) 101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 98; c) A. Neher, I.-P. Lorenz, *ibid.* 101 (1989) 1389 bzw. 28 (1989) 1342; d) I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, K. Haug, *ibid.* 97 (1985) 234 bzw. 24 (1985) 228.