

Das Redox- und Koordinationsverhalten des Hexaphosphabenzol-Liganden in $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu, \eta^6:\eta^6\text{-P}_6)]$ gegenüber den „nackten“ Kationen Cu^+ , Ag^+ und Tl^+

Martin Fleischmann, Fabian Dielmann, Laurence J. Gregoriades, Eugenia V. Peresypkina, Alexander V. Virovets, Sebastian Huber, Alexey Y. Timoshkin, Gábor Balázs und Manfred Scheer*

Professor Malcolm H. Chisholm zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Obwohl der *cyclo-P₆*-Komplex $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu, \eta^6:\eta^6\text{-P}_6)]$ (**1**) vor 30 Jahren beschrieben wurde, ist nur sehr wenig über seine Chemie bekannt. Hier berichten wir über die Synthese von Komplex **1** in hohen Ausbeuten, eines weiteren Komplexes **2**, der einen beispiellosen *cyclo-P₁₀*-Liganden besitzt, und die Reaktivität von **1** gegenüber den „nackten“ Kationen Cu^+ , Ag^+ und Tl^+ . Neben der Bildung der einfachen Oxidationsprodukte **3a,b**, die eine bis-allylische Verzerrung des *cyclo-P₆*-Mitteldecks zeigen, werden $[M(\text{1})_2]^+$ -Komplexe beschrieben, die verzerrt quadratisch-planar ($M = \text{Cu}$ (**4a**), Ag (**4b**)) oder verzerrt tetraedrisch koordinierte ($M = \text{Cu}$ (**5**)) M^+ -Kationen aufweisen. Die verwendeten Lösungsmittel ermöglichen die Kontrolle der Reaktionsprodukte, was für Cu^+ mittels Pulver-XRD belegt wurde und durch DFT-Rechnungen bestätigt wird. Die Reaktion mit Tl^+ ergibt ein schichtartiges zweidimensionales Koordinationsnetzwerk im Festkörper.

Im Jahr 1981 beschrieb R. Hoffmann, wie die Isolobalanalogie Brücken zwischen anorganischer und organischer

Chemie schlägt.^[1] In diesem Zusammenhang kann die Isolierung des Allphosphor-Analogons eines der prominentesten organischen Moleküle – des Benzols –, das 1985 von Scherer et al. im Komplex $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu, \eta^6:\eta^6\text{-P}_6)]$ (**1**) stabilisiert wurde, als ein Meilenstein der anorganischen Chemie betrachtet werden.^[2] *Cyclo-P₆*-Tripeldecker-Komplexe wurden auch für Ti, V, Nb und W beschrieben.^[3–7] Im letzten Jahrzehnt wurde die Isolierung anorganischer Supermoleküle, die den Fullerenen ähneln,^[8–10] durch die Koordination der *cyclo-P₅*-Komplexe $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit Cu^+ -Halogeniden realisiert. Fasziniert durch die Idee, *cyclo-P₆*-Komplexe **1** miteinander zu verbinden, um supramolekulare anorganische Analoga des Graphens zu bilden, beschlossen wir, die Koordinationschemie von **1** zu studieren. Die beschriebene Ausbeute von **1** nach der Abtrennung von verschiedenen anderen Produkten beträgt nur 1%. Das ist wahrscheinlich der Grund, weshalb während der letzten 30 Jahre keine Reaktivitätsstudien von **1** durchgeführt wurden.

Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur der Thermolyse von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_{2/3}]_2$ mit P_4 auf 205 °C in siedendem Diisopropylbenzol wird **1** in analytisch reiner Form in erstaunlicher Ausbeute von 64% erhalten. Zusätzlich wurde der neue Phosphor-reiche Komplex $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu\text{-P}_{10})]$ (**2**) in Spuren in kristalliner Form während der Isolierung von **1** erhalten.^[11] Die mittels DFT-Rechnungen berechnete Reaktionsenergie für die Reaktion $\text{2} \rightarrow \text{1} + \text{P}_4$ ($\Delta E = -19.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) zeigt, dass **1** das thermodynamische Produkt ist.^[12] Die Molekülstruktur von **2** (Abbildung 1) zeigt einen stark gefalteten *cyclo-P₁₀*-Liganden, der vier kürzere Bindungen zwischen P1 und P2 bzw. P4 und P5 mit 2.140(2) Å aufweist, während die verbleibenden P-P-Bindungen mit durchschnittlich 2.2 Å länger sind. Deshalb könnte Komplex **2** adäquat als formal dianionischer *cyclo-Decaphosphatetraendiid-P₁₀*-Ligand (Abbildung 1c), stabilisiert durch zwei $[\text{Cp}^*\text{Mo}]^+$ -Fragmente beschrieben werden.

Der Polyphosphidoligand bindet an jedes Mo-Atom über einen $\eta^2:\eta^2$ -Koordinationsmodus der P-P-Doppelbindungen und durch eine zusätzliche η^1 -Koordination von P3 und P3'. Das deutet auf einen Oxidationszustand von +2 für Mo hin. Der Mo-Mo-Abstand von 3.7018(8) Å ist zu lang für eine Metall-Metall-Wechselwirkung. DFT-Rechnungen zeigen, dass Mo1 sowohl eine bindende Wechselwirkung zu P3 oberhalb als auch zu seinem symmetrieäquivalenten P3'

*] M. Fleischmann, Dr. F. Dielmann, Dr. L. J. Gregoriades, S. Huber, Dr. G. Balázs, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: Manfred.scheer@ur.de

Dr. E. V. Peresypkina, Dr. A. V. Virovets
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Division of RAS
Acad. Lavrentyev str. 3, 630090 Novosibirsk (Russland)
und
Novosibirsk State University
Pirogova str. 2, 630090 Novosibirsk (Russland)

Prof. Dr. A. Y. Timoshkin
Institute of Chemistry, St. Petersburg State University
198504 Old Peterhoff, St. Petersburg (Russland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Synthesen, Spektroskopie, Massenspektrometrie, DFT-Rechnungen und Röntgenstrukturanalyse mit allen Details) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201506362> zu finden.

© 2015 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

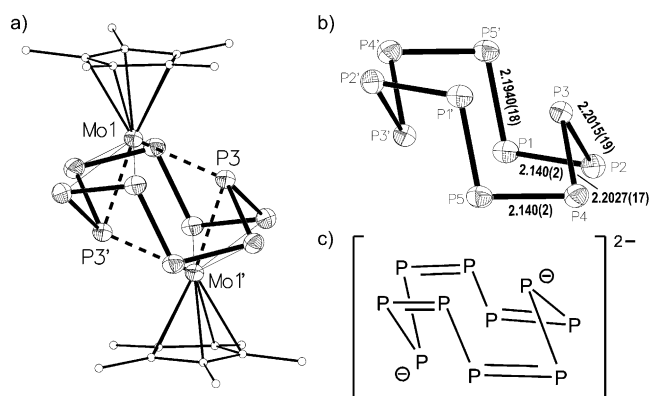
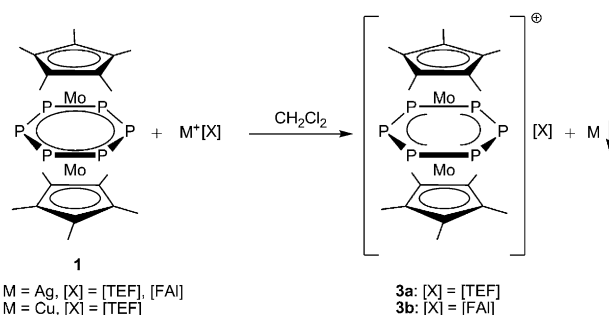


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von **2**. C-Atome sind als kleine Kreise wiedergegeben, H-Atome sind zur Vereinfachung nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Mo1–P3 2.4965(15), Mo1–P3' 2.5109(12). b) *cyclo*-P₁₀-Ligand von **2**. c) P₁₀²⁻.

durch den Phosphorring zeigt, mit Wiberg-Bondindizes (WBI) von 0.70 bzw. 0.76. Die intramolekularen P–P-Abstände P2–P4, P3–P1' und P3–P5' liegen unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien (3.13–3.17 Å). Die entsprechenden WBIs von 0.05 und 0.06 weisen auf keine bindenden Wechselwirkungen hin. Der Moleküllonenpeak für [2]⁺ bei *m/z* 772.0 (g mol⁻¹) wurde eindeutig identifiziert, neben einem Peak für [1]⁺ bei 647.9 (g mol⁻¹) im EI-MS.

Es gibt in der Literatur eine Vielfalt an Polyphosphorgerüsten, die bis zu 24 P-Atome^[13] enthalten, welche als Zintl-Anionen,^[14] durch Hauptgruppensubstituenten^[15,16] oder in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen stabilisiert werden.^[17,18] Der beispiellose P₁₀²⁻-Ligand von **2** repräsentiert den bisher größten bekannten Polyphosphor-Cyclus. Das isolobale Dianion C₁₀H₁₀²⁻ wurde bisher ausschließlich mittels theoretischer Methoden studiert.^[19]

Zusätzlich zur Charakterisierung von Komplex **2** waren wir in der Lage, die Reaktivität von **1** im Detail zu studieren, und begannen diese Studien mit der Reaktion von **1** mit M⁺-Salzen (M = Ag, Cu) des schwach koordinierenden Anions (WCA) [Al{OC(CF₃)₃}]₄⁻ ([TEF]).^[20–22] Wenn eine CH₂Cl₂-Lösung von Ag[TEF] oder Cu[TEF] zu einer CH₂Cl₂-Lösung von **1** gegeben wird, verläuft eine Oxidation, die leicht durch einen sofortigen Farbwechsel von leicht braun nach tief grünblau und die Bildung eines Metallspiegels oder schwarzen Niederschlages verfolgt werden kann (Schema 1). Das Cyclovoltammogramm von **1** zeigt eine reversible Oxidation bei –0.24 V gegen Cp₂Fe^{0/+}, während die zweite Oxidation bei +0.59 V irreversibel ist.^[23] Das ¹H-NMR-Spektrum des paramagnetischen Komplexes **3a** in CD₂Cl₂ zeigt ein breites Singulett (*ω*_{1/2} = 16 Hz) bei 4.08 ppm, während kein Signal im ³¹P-NMR-Spektrum zwischen –1200 und +1200 ppm detektiert werden kann. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt die Anwesenheit von [TEF] an. Das X-Band-EPR-Spektrum von [1]⁺ zeigt kein Signal bei Raumtemperatur, aber nach Abkühlung auf 77 K kann ein breites Signal ohne jegliche Hyperfeinaufspaltung bei *g*_{iso} = 2.024 (Feststoff) oder *g*_{iso} = 2.019 (CD₂Cl₂) aufgelöst werden.^[24] Das magnetische Moment von **3a** (*μ*_{eff} = 1.67 *μ*_B) wurde mittels der Evans-NMR-Methode



Schema 1. Oxidation von **1** durch M⁺-Salze.

bestimmt und stimmt mit einem ungepaarten Elektron überein.^[24] Im ESI-Massenspektrum wird [1]⁺ detektiert. Die grünblauen Kristalle von **3a** ermöglichen keine zufriedenstellende Einkristallröntgenstrukturanalyse.^[24] Durch Austausch des Anions [TEF] durch ein anderes WCA, [FAI]{OC₆F₁₀(C₆F₅)₃}⁻ ([FAI]),^[25] waren wir in der Lage, die Kristallstruktur des oxidierten P₆-Komplexes **3b** zu bestimmen (Abbildung 2).

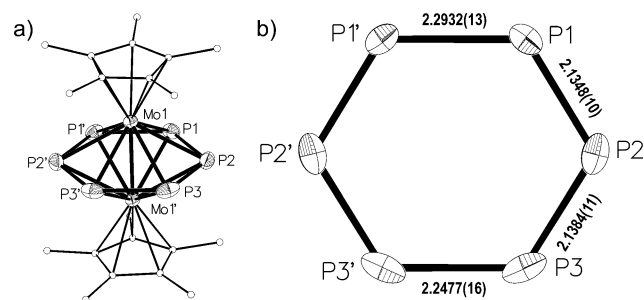
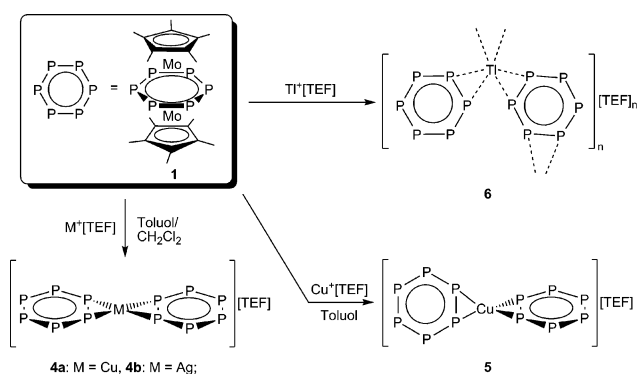


Abbildung 2. a) Molekülstruktur des Kations [1]⁺ in **3b**.^[26] Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. C-Atome sind als kleine Kreise wiedergegeben, H-Atome sind zur Vereinfachung nicht abgebildet. Mo1–Mo1' 2.6617(4) Å. b) Bis-allylische Verzerrung des *cyclo*-P₆-Liganden.

Die Struktur von **3b** zeigt, dass die Tripeldecker-Geometrie während der Einelektronen-Oxidation von **1** erhalten bleibt. Die Mo–Mo'-Bindungslänge des Kations [1]⁺ ist mit 2.6617(4) Å fast identisch, verglichen mit 2.6463(3) Å in **1**.^[24] Die P–P-Bindungslängen sind, im Gegensatz dazu, stark beeinflusst durch die Oxidation. Während die Bindungen P1–P1' und P3–P3' verlängert sind, sind die übrigen P–P-Bindungen verkürzt, verglichen mit den mittleren P–P-Bindungen von ca. 2.183 Å der Ausgangsverbindung. Deshalb kann das Mitteldeck von [1]⁺ am besten als bis-allylisch verzerrter *cyclo*-P₆-Ligand beschrieben werden. DFT-Rechnungen zeigen, dass diese Verzerrung auf die Depopulation bindender P–P-Orbitale im oxidierten Komplexkation [1]⁺ zurückgeführt werden kann.^[24]

Um eine Oxidation von **1** durch die M⁺[TEF]-Salze zu vermeiden, reduzierten wir das Redoxpotential des Kations durch Zugabe von Toluol. Während wir für Ag stets eine Mischung des grünblauen Oxidationsprodukts (**3a**) und des hellorangenen Koordinationsprodukts (**4b**) erhielten, waren



Schema 2. Reaktivität von **1** gegenüber den Kationen Cu^+ , Ag^+ und Ti^+ .

wir für Cu in der Lage, die Oxidation komplett zu verhindern, und erhielten ausschließlich das hellorangene Produkt **4a** (Schema 2). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4a** in CD_2Cl_2 zeigt ein breites Singulett bei -290.4 ppm ($\omega_{1/2} = 126$ Hz) bei Raumtemperatur, welches im Vergleich mit **1** um 24 ppm nach tiefem Feld verschoben ist. Bei 193 K wird das Signal schärfer ($\omega_{1/2} = 71$ Hz) und wandert etwas nach -293.4 ppm, jedoch kann keine Aufspaltung beobachtet werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum (293 K, $f = 30$ kHz) zeigt nur ein

breites Singulett bei -288.8 ppm ($\omega_{1/2} = 937$ Hz). Die Lösungs-NMR-Charakterisierung von kristallinem **4b** erwies sich infolge der geringen Löslichkeit in CD_2Cl_2 und einer schnellen Zersetzung als herausfordernd. Nichtsdestotrotz konnte ein breites Signal ($\omega_{1/2} = 155$ Hz) bei -294.0 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 253 K aufgelöst werden, wenn eine kristalline Probe in CD_2Cl_2 aufgewärmt wurde. Das deutet auf ein hochdynamisches Koordinationsverhalten von **1** gegenüber Cu^+ und Ag^+ hin.

Die Einkristallstrukturanalyse zeigt die isostrukturellen Verbindungen **4a** und **4b**, die eine verzerrte planar-quadratische Koordinationsumgebung um das zentrale Kation durch zwei side-on koordinierende P-P-Bindungen aufweisen (Abbildung 3 a). Die Ag-P-Abstände in **4b** (≈ 2.6 Å) sind kürzer als die Ag-P-Abstände, die für die η^2 -Koordinierung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (≈ 2.8 Å)^[27] oder $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ (≈ 2.7 Å) gefunden wurden.^[28] Die Cu-P-Abstände in **4a** (≈ 2.4 Å) sind etwas länger als für die η^2 -Koordinierung durch $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\mu, \eta^2: \eta^2\text{-P}_2)]$ (≈ 2.35 Å) gefunden wurde, können aber gut mit $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ (≈ 2.4 Å) verglichen werden.^[29] Die P-P-Bindungen sind mit $2.2694(16)$ Å (**4a**) und $2.2915(14)$ Å (**4b**) nach der Koordination verlängert, während die verbleibenden P-P-Bindungen unverändert sind. Die Untersuchung der Kristallpackung zeigt, dass **4a** und **4b** schichtartige Verbindungen sind, die in der monoklinen

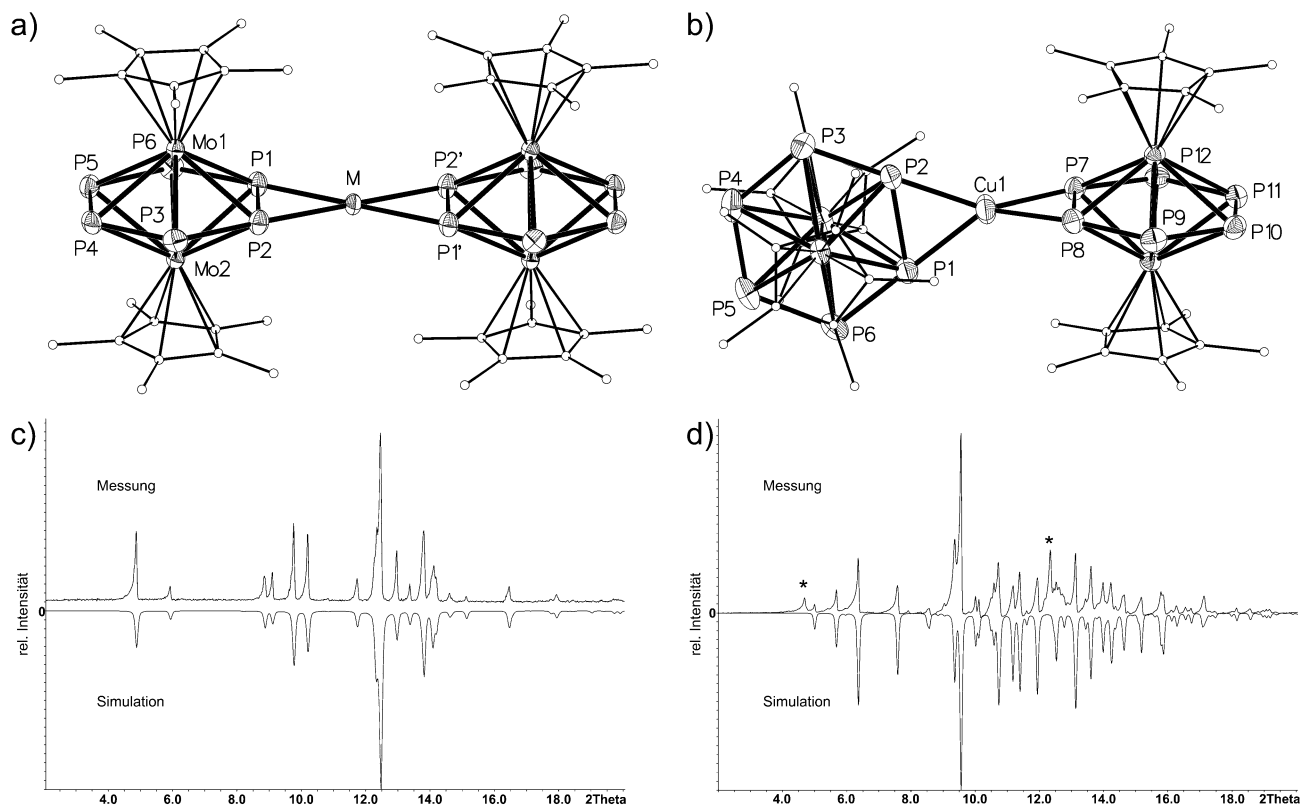


Abbildung 3. Festkörperstrukturen a) der Kationen von **4a** ($\text{M} = \text{Cu}$), **4b** ($\text{M} = \text{Ag}$) und b) des Kations von **5**. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **4a**: Cu1–P1 2.4354(12), Cu1–P2 2.3927(12), P1–P2 2.2694(16); **4b**: Ag1–P1 2.5793(10), Ag1–P2 2.6196(10), P1–P2 2.2915(14); **5**: Cu1–P1 2.3546(16), Cu1–P2 2.3343(16), Cu1–P7 2.3483(16), Cu1–P8 2.3383(16), P1–P2 2.286(2), P7–P8 2.2876(19). Winkel zwischen den Ebenen P1P2Cu1 und P7P8Cu1 93.5°; C-Atome sind als kleine Kreise wiedergegeben, H-Atome sind zur Vereinfachung nicht abgebildet. c,d) XRD-Diagramm (positive Intensitäten: gemessen, negative Intensitäten: simuliert) von c) **4a** und d) **5** (gemessenes Diagramm von **5** ist am Untergrund korrigiert). * Peaks, die von unbekannten Verunreinigungen herrühren.

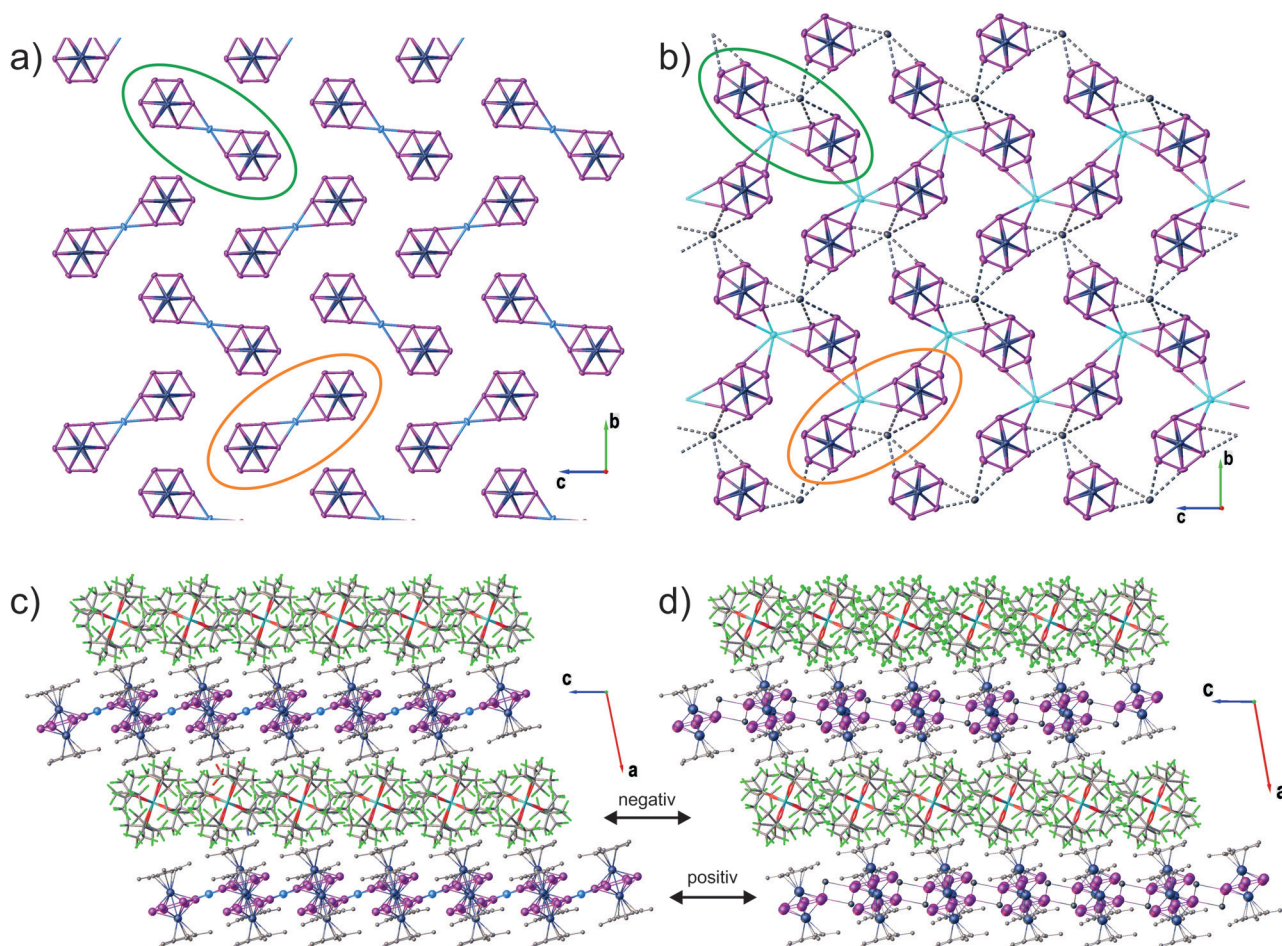


Abbildung 4. Kationische Schichten innerhalb der *bc*-Ebene von a) **4b** und b) **6**. Ti^+ -Positionen (hell und dunkel) in (b) sind halbbesetzt. Für (a) und (b) sind die Anionen, C- und H-Atome zur Vereinfachung nicht abgebildet. c,d) Kristallpackung von c) **4b** und d) **6** mit Blickrichtung entlang der *b*-Achse, um die Abwechslung der kationischen und anionischen Schichten entlang der *a*-Achse zu verdeutlichen. Die P_6 -Ebenen schließen einen Neigungswinkel von 16.3° (**4a**), 16.3° (**4b**) und 13.8° (**6**) zur *bc*-Ebene ein.

Raumgruppe $C2/c$ mit alternierenden negativ geladenen Schichten der [TEF]-Anionen und positiv geladenen Schichten isolierter $[\text{M}(\mathbf{1})_2]^+$ -Komplexe kristallisieren.^[24] Die Schichten liegen innerhalb der *bc*-Ebene und alternieren entlang der *a*-Achse (Abbildung 4a und c). Wenn $\text{Cu}[\text{TEF}]$ mit **1** in reinem Toluol zur Reaktion gebracht wird, zeigt die Lösung die hellorangene Farbe des Komplexkations $[\text{Cu}(\mathbf{1})_2]^+$. Zu unserer Überraschung zeigte die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Kristalle von **5** dieser Lösung eine verzerrte tetraedrische Koordinationsumgebung um Cu (Abbildung 3b). Die resultierenden Cu-P-Abstände in **5** sind etwas kürzer als ihre Gegenstücke in **4a**, während die koordinierenden P-P-Bindungen etwas länger sind. Das kann durch die geringere sterische Abschirmung der tetraedrischen Koordinationsgeometrie um das Cu-Atom in **5** erklärt werden. Um weitere Einsicht in das Gleichgewicht zwischen der „tetraedrischen“ und „planar-quadratischen“ Koordination von **1** gegenüber Cu^+ und Ag^+ zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen für unterschiedliche Medien durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt und zeigen, dass die Enthalpie für die Isomerisierung tetraedrisch \rightarrow planar-quadratisch positiv für beide Metalle ist, was bedeutet,

dass die tetraedrische Koordination bevorzugt sein sollte. Wird die Entropie durch Berechnung der Gibbs-Energie in Betracht gezogen, werden geringe positive Werte für Cu^+ und größere, aber negative Werte für Ag^+ erhalten. Das bedeutet, dass für Cu^+ die tetraedrische Geometrie vorherrschend ist, aber ein signifikanter Prozentsatz der Komplexe eine planar-quadratische Geometrie in Lösung einnimmt. Für Ag^+ wird das Gleichgewicht signifikant zur rechten Seite verschoben

Tabelle 1: Standard-Enthalpien ΔH°_{298} , Gibbs-Energien ΔG°_{298} (kJ mol^{-1}), Standard-Entropien ΔS°_{298} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) und Gleichgewichtskonstanten K_{298} für den Isomerisierungsprozess tetraedrisch \rightarrow planar-quadratisch in unterschiedlichen Medien.

Metall	Medium	ΔH°_{298}	ΔS°_{298}	ΔG°_{298}	K_{298}
Cu	Gasphase	22.5	57.5	5.34	0.12
	Toluol	20.7	57.5	3.55	0.24
	CH_2Cl_2	19.5	57.5	2.39	0.38
Ag	Gasphase	8.3	43.9	−4.8	7.0
	Toluol	4.8	43.9	−8.3	28.3
	CH_2Cl_2	3.0	43.9	−10.1	59.1

(ca. 98% für CH_2Cl_2 -Lösungen), was wahrscheinlich der Grund dafür ist, dass eine tetraedrische Koordination von **1** und Ag^+ bisher nicht beobachtet wurde. Mithilfe der Pulver-XRD-Analyse, gezeigt in Abbildung 3c und d, waren wir in der Lage zu beweisen, dass wir das Kation $[\text{Cu}(\mathbf{1})_2]^+$ selektiv als sein tetraedrisches Isomer in **5** oder als sein planar-quadratisches Isomer in **4a** isolieren können.

Obwohl man den Aufbau von **4a** und **4b** als bestehend aus alternierende Schichten der $[\text{M}(\mathbf{1})_2]^+$ -Kationen ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) und $[\text{TEF}]^-$ -Anionen beschreiben kann, bilden sie jedoch kein zweidimensionales Netzwerk. Frühere Studien haben die Reichhaltigkeit an Koordinationsverbindungen aus Tl^+ und Polyphosphor- und Polyarsenliganden demonstriert. Deshalb haben wir **1** mit $\text{Tl}[\text{TEF}]$ zur Reaktion gebracht.^[30–32] Wenn $\text{Tl}[\text{TEF}]$ zu einer CH_2Cl_2 -Lösung aus **1** gegeben wird, erfolgt ein sofortiger Farbwechsel von hellbraun (**1**) nach einer dunkelroten Farbe der Verbindung **6**. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur wird kein Signal detektiert. Nach Abkühlung auf 193 K erscheint ein sehr breites Signal ($\omega_{1/2} = 1303 \text{ Hz}$) bei -305.5 ppm , welches im Vergleich mit **1** um ca. 8 ppm nach tieferem Feld verschoben ist. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **6** bei 293 K ($f = 27 \text{ kHz}$) zeigt ein breites Singulett bei -291.1 ppm ($\omega_{1/2} = 1530 \text{ Hz}$), während bei 343 K ($f = 25 \text{ kHz}$) zwei breite Signale bei -289.6 ($\omega_{1/2} = 300 \text{ Hz}$) und -309.2 ($\omega_{1/2} = 260 \text{ Hz}$) in einem Verhältnis von ca. 1:12 aufgelöst werden können.^[24] Die Elementaranalyse ist in Übereinstimmung mit einem molaren Verhältnis von 2:1 zwischen dem P_6 -Komplex **1** und Tl^+ , während die Kristallstruktur eine trigonal-pyramidale Koordination von Tl^+ durch drei side-on koordinierende P-P-Bindungen der *cyclo*- P_6 -Liganden zeigt (Abbildung 5).

Die P-P-Bindungen P1-P2 und P8-P9 weisen kurze und gleichmäßige TI-P-Abstände von 3.2–3.3 Å auf, die kürzer sind als die TI-P-Abstände, die für die η^5 -Koordinierung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ gegenüber Tl^+ (3.5–3.9 Å) gefunden wurden.^[30,31] Diese Koordination ergibt eine geringfügige Verlängerung dieser P-P-Bindungen auf 2.22 Å, während das dritte Molekül von **1** (P5'-P6') eine unsymmetrische Koordination mit langen TI-P-Abständen von 3.42 und 3.69 Å und

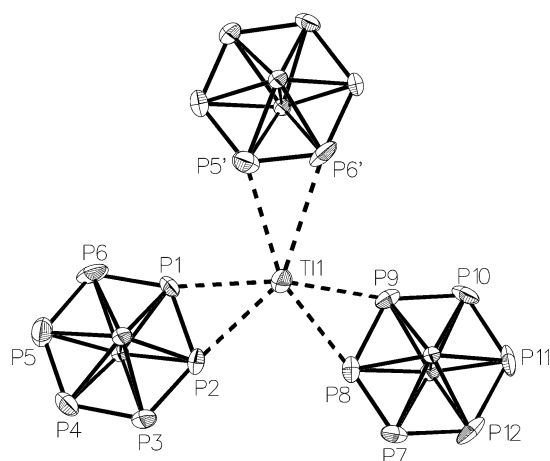


Abbildung 5. Koordinationsumgebung von Tl^+ in **6**. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Cp^* -Liganden sind nicht abgebildet. Summe der Koordinationswinkel 343.5° .

keine P-P-Bindungsverlängerung zeigt. Obwohl die Umgebung von Tl^+ in **6** wesentlich verschieden von den Umgebungen von Cu^+ und Ag^+ in **4a** und **4b** ist, sind ihre Strukturen verwandt.^[33] In Abbildung 4a sind die isolierten $[\text{M}(\mathbf{1})_2]^+$ -Komplekkationen für **4a** und **4b** gezeigt, und in Abbildung 4b ist das zweidimensionale Koordinationsnetzwerk abgebildet, welches sich innerhalb der *bc*-Ebenen von **6** fortsetzt. Die grünen und orangenen Ellipsen entsprechen sich direkt. Es ist zu beachten, dass die Tl^+ -Kationen, die hellblau und dunkelgrau wiedergegeben sind, symmetrieäquivalente Positionen repräsentieren und nur halbbesetzt sind. In der Tat ist eine statistische Verteilung der Tl^+ -Kationen innerhalb des zweidimensionalen Koordinationsnetzwerkes vorhanden, mit der Einschränkung, dass jede der Ellipsen nur durch ein Tl^+ -Kation besetzt sein kann. Hierbei werden strukturelle Ähnlichkeiten mit Graphen-artigen Strukturen sichtbar. Abbildung 4c und d illustrieren die gleiche Kristallpackung mit alternierenden positiv-geladenen „Koordinations-“ und negativ-geladenen „anionischen“ Schichten entlang der kristallographischen *a*-Achse.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass wir die einfache Synthese des *cyclo*- P_6 -Komplexes **1** beschrieben haben, die uns erstmals in die Lage versetzt, seine Reaktivität zu studieren. Zusätzlich wurde das Nebenprodukt $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu\text{-P}_{10})]$ (**2**) strukturell charakterisiert, welches den größten bekannten cyclischen Polyphosphorliganden enthält. Wir haben auch demonstriert, dass nach einer Einelektronen-Oxidation von **1** eine bis-allyliche Verzerrung des *cyclo*- P_6 -Mitteldecks erfolgt. In der Reaktion von **1** mit Cu^+ , Ag^+ - und Tl^+ -Salzen des schwach koordinierende Anions $[\text{TEF}]^-$ wurde ein hoch dynamisches Koordinationsverhalten der Kationen in Lösung beobachtet. Die Produktverteilung der Reaktion von **1** mit Cu^+ kann durch die Wahl des Lösungsmittels gesteuert werden, und erstaunlicherweise können zwei Isomere mit entweder verzerrt planar-quadratischer oder verzerrt tetraedrischer Koordinationsgeometrie am Cu^+ selektiv erhalten werden. Die Ergebnisse demonstrieren weiterhin das Potential des *cyclo*- P_6 -Komplexes **1**, als ein mehrzähliger Ligand in der supramolekularen Chemie zur Bildung von schichtartigen Koordinationsverbindungen (**4a**, **4b** und **6**) zu agieren. Während Cu^+ und Ag^+ (**4a**, **4b**) Schichtstrukturen mit isolierten $[\text{M}(\mathbf{1})_2]^+$ -Komplekkationen bilden, zeigt Tl^+ eine weitere Vernetzung der *cyclo*- P_6 -Liganden, um ein ausgedehntes 2D-Netzwerk zu bilden, welches als ein supramolekulares Analogon des Graphens betrachtet werden kann.

Danksagung

Wir danken Prof. Dr. A. Pfitzner für die Bereitstellung des Röntgenpulverdiffraktometers und Moritz Modl für die Messungen der EPR-Spektren von **3a** und **3b** sowie dem European Research Council (ERC) (Projekt SELFPHOS AdG-2013-339072), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der COST-Aktion CM1302 SIPs für Unterstützung.

Stichwörter: Anorganisches Graphen · Hexaphosphabenzol · Lösungsmittelkontrollierte Reaktivität · Polyphosphorkomplexe · Schwach koordinierende Anionen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13110–13115
Angew. Chem. **2015**, *127*, 13303–13308

- [1] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711–724; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725–739.
- [2] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 351–353; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358–359.
- [3] O. J. Scherer, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, S. Kohlmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1153–1155; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1178–1179.
- [4] M. Herberhold, G. Frohmader, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 185–196.
- [5] O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 443–449.
- [6] O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1355–1357; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1395–1397.
- [7] O. J. Scherer, R. Winter, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1992**, *11*, 3894–3900.
- [8] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783.
- [9] F. Dielmann, C. Heindl, F. Hastreiter, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, R. M. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13605–13608; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13823–13827.
- [10] A. Schindler, C. Heindl, G. Balázs, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 829–835.
- [11] Deshalb konnten keine NMR-Untersuchungen durchgeführt werden.
- [12] Theorie-Niveau: B3LYP, def2-TZVP. Siehe Hintergrundinformationen für Details.
- [13] F. Dielmann, M. Sierka, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6860–6864; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7012–7016.
- [14] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630–3670; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3712–3754.
- [15] M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256.
- [16] M. Feierabend, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4416–4419.
- [17] B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177.
- [18] M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235.
- [19] E.-K. Mucke, B. Schönborn, F. Köhler, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 35–41.
- [20] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [21] G. Santiso-Quinones, A. Higelin, J. Schaefer, R. Brückner, C. Knapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6663–6677.
- [22] M. Gonsior, I. Krossing, N. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1821–1830.
- [23] CH₂Cl₂, 0.1 M [NBu₄][PF₆], T = 298 K, ν = 100 mV s^{−1}, Pt-Elektrode.
- [24] Siehe Hintergrundinformationen für Details.
- [25] T. Köchner, N. Trapp, T. A. Engesser, A. J. Lehner, C. Röhr, S. Riedel, C. Knapp, H. Scherer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11253–11256; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11449–11452.
- [26] Es befinden sich zwei unabhängige Kationen in der Elementarzelle. Siehe Hintergrundinformationen für Details.
- [27] M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5689–5693; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5818–5822.
- [28] L. J. Gregoriades, B. K. Wegley, M. Sierka, E. Brunner, C. Gröger, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1578–1587.
- [29] M. Fleischmann, S. Welsch, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2015**, DOI: 10.1002/chem.201502775.
- [30] S. Welsch, L. J. Gregoriades, M. Sierka, M. Zabel, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9323–9326; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9483–9487.
- [31] M. Fleischmann, S. Welsch, H. Krauss, M. Schmidt, M. Bodensteiner, E. V. Peresypkina, M. Sierka, C. Gröger, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3759–3768.
- [32] M. Fleischmann, S. Welsch, L. J. Gregoriades, C. Gröger, M. Scheer, *Z. Naturforsch. B* **2014**, *69*, 1348–1356.
- [33] Die Verbindungen **4a**, **4b** und **6** kristallisieren in der gleichen Raumgruppe C2/c mit ähnlichen Parametern. Siehe Hintergrundinformationen für Details.

Eingegangen am 10. Juli 2015

Online veröffentlicht am 4. September 2015