

Liganden als „Kompaßnadeln“: Rückschlüsse aus der Orientierung von Alken-, Alkin- und Alkylidenliganden auf das π -Bindungssystem bei tetraedrischen Übergangsmetallkomplexen

Vernon C. Gibson *

Diese Arbeit beschreibt die überraschend einfachen Strukturprinzipien für Übergangsmetallkomplexe mit π -gebundenen Liganden und schlägt einfache Regeln (sowie Ligandenklassifizierungen) vor, mit denen man diese Strukturmerkmale erklären und auch Strukturen von Komplexen vorhersagen kann. Alken-, Alkin- und Alkylidenliganden nehmen in bezug auf andere an das zentrale Übergangsmetallatom gebundene Liganden be-

stimmte Orientierungen ein, unabhängig von der Koordinationsgeometrie, da sie mit diesen um Metall-Ligand- π -Bindungsanteile konkurrieren. Besonders interessant an tetraedrischen Komplexen ist, daß „single-faced“, π -gebundene Liganden (das sind Liganden, die nur in einer bestimmten Orientierung π -koordinieren können) als „Sensoren“ für die relative π -Donorstärke aller anderen an das Metallzentrum gebundenen Grup-

pen fungieren können. Dazu müssen die tetraedrischen Komplexe nur als Dreiecke dargestellt und eine einfache, qualitative Untersuchung durchgeführt werden, die auf Berechnungen von Hoffmann et al. beruht. Damit kann man für eine Vielzahl dieser Übergangsmetallkomplexe die Vorzugsorientierung und die relative π -Bindungsstärke der Liganden vorhersagen.

1. Einleitung

Häufig nehmen Liganden, die nur eine einzige π -Bindung mit einem Metallzentrum eingehen können, in bezug auf die anderen an das Metallzentrum gebundenen Liganden eine ganz bestimmte Orientierung ein. Diese Orientierungen resultieren – wenn sterische Einflüsse keine Rolle spielen – aus der Konkurrenz der Liganden um π -Bindungsanteile. Diese Einflüsse sind bei oktaedrischen Komplexen, bei denen die Liganden entlang der Koordinatenachsen ausgerichtet sind, gut verstanden, da man zwischen den d-Orbitalen, die an π -Bindungen, (dem t_{2g} -Satz) und denen, die an σ -Bindungen (dem e_g -Satz), beteiligt sind, eindeutig unterscheiden kann. Bei Komplexen mit Strukturen, bei denen die Orbitale nicht mehr entlang oder senkrecht zu den Metall-Ligand-Achsen angeordnet sind, ist die Situation bei weitem nicht so klar. Ein gutes Beispiel hierfür ist die Tetraederstruktur, deren traditionelle Darstellung innerhalb eines Würfels (wobei die x-, y- und z-Achse durch die Mittelpunkte der Würfelflächen gehen) in Abbildung 1 gezeigt ist.

Kompetitive Einflüsse sind daher bei tetraedrischen Komplexen nicht leicht abzuschätzen, und man muß sich häufig mit quantenchemischen Berechnungen helfen. Komplexe mit Tetraederstruktur sind jedoch für die Untersuchung konkurrenzierender, π -gebundener Liganden besonders attraktiv, da Metallzentren mit dieser Koordinationsgeometrie bis zu vier mehrfach

gebundenen Liganden koordinieren können, die alle um die verfügbaren p- und d-Orbitale des Metallatoms, die eine π -Bindung bilden können, „kämpfen“ müssen¹¹.

Wir befassen uns in dieser Übersicht mit tetraedrischen und pseudotetraedrischen Komplexen, die Alken-, Alkin- oder Alkylidenliganden enthalten, und versuchen aus deren bevorzugter Anordnung auf die relative π -Donorstärke der restlichen Liganden zu schließen. Diese Aufgabe wird dadurch erleichtert, daß in jüngerer Zeit viele neue pseudotetraedrische, vierfach koordinierte Übergangsmetallkomplexe synthetisiert wurden, und zwar vor allem solche mit relativ harten, starken π -Donoren wie Oxo- oder Imidoliganden, auf denen das Hauptaugenmerk der folgenden Diskussion liegen wird. Wir werden auch Komplexe mit Polyen- oder Polyenyliganden, die nur eine einzige Koordinationsstelle besetzen, in die Besprechung der tetraedrischen Komplexe einbeziehen. Erweiterte Hückel-Berechnungen von Hoffmann et al. an pseudotetraedrischen Komplexen^{12, 31} schufen die Grundlage für das Verständnis derjenigen Faktoren, die die räumliche Anordnung von Carben-, Alken-, Alkin- oder Allylliganden L bezüglich eines zusätzlichen Cp-Liganden bewirken. Ich werde hier nicht auf Einzelheiten von MO-Berechnungen eingehen, sondern vielmehr ihre qualitativen Ergebnisse nutzen, um den Zusammenhang zwischen diesen scheinbar recht unterschiedlichen, jedoch strukturverwandten Komplexen zu verdeutlichen, den Einfluß

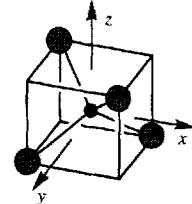


Abb. 1. Position der Liganden in einem tetraedrischen Komplex bezüglich der x-, y- und z-Achse.

[*] Prof. V. C. Gibson

Department of Chemistry, University Science Laboratories
South Road, Durham DH1 3LE (Großbritannien)
Telefax: Int. + 91/386-1127

π -gebundener Liganden auf die beobachteten Strukturen herauszuarbeiten und einen einfachen Ansatz zur Vorhersage der Orientierung von Liganden und deren relative π -Bindungsstärke in einer tetraedrischen oder pseudotetraedrischen Umgebung zu entwickeln.

2. Die Darstellung tetraedrischer und pseudotetraedrischer Komplexe als Dreiecke

Um die Untersuchung zu vereinfachen, werden die tetraedrischen Komplexe als Dreiecke dargestellt (ähnlich der Newmann-Projektion für organische Moleküle). Betrachten wir einen tetraedrischen Komplex mit den vier Liganden A, B, C, D und dem Metallatom M entlang der A-M-Achse, dann bilden die drei Liganden B, C und D ein Dreieck (Abb. 2a). Das Metallatom M befindet sich hierbei oberhalb der durch B, C und D definierten Ebene und direkt unterhalb des Liganden A, der seinerseits auf der durch den Flächenmittelpunkt des Dreiecks gehenden Flächennormalen der BCD-Ebene liegt. Wenn der Ligand A eine π -Bindung zum Metallzentrum bilden kann, können seine Orbitale mit einem oder mit beiden der Metallorbitale mit π -Symmetrie (π_h oder π_v) in Wechselwirkung treten; dies ist in Abbildung 2b, die die MBCD-Pyramide aus der Blickrichtung von Ligand A zeigt, dargestellt. Man beachte, daß die Metallorbitale π_h und π_v als p-Orbitale gezeichnet sind, die parallel zur BCD-Ebene liegen, aber es könnten ebenso nach vorne aus der Ebene heraus orientierte $d\pi$ -Orbitalappen oder – was wahr-

scheinlicher ist – Hybridorbitale aus p- und d-Orbitalen sein. Diese Darstellung zeigt das Wesentliche der MO-Berechnungen^[2, 3], bei denen die Autoren die z-Achse entlang des A-M-Vektors definierten; Ligand C entspricht dann dem Cp- sowie B und D den Carbonyl- oder Nitrosylliganden.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Metallorbitale der Übersichtlichkeit halber parallel oder senkrecht zur M-C-Achse dargestellt sind; natürlich könnte man sie auch bezüglich der M-B- oder der M-D-Achse ausrichten. Da die Liganden, die eine π -Bindung bilden können, in einer tetraedrischen Umgebung um die verfügbaren Metallorbitale mit π -Symmetrie konkurrieren, hängt die Orientierung der π -Orbitale für den Liganden A davon ab, welcher der anderen Liganden (B, C oder D) die stärksten π -Bindungen eingehen kann.

3. Ligidentypen

Zunächst müssen wir die elektronischen Verhältnisse und die Orbitaltypen der Ligandenarten betrachten. In Tabelle 1 sind die Grenzorbitale für einige Liganden zusammengestellt. Die Bezeichnungen σ , π und δ beziehen sich auf den jeweils möglichen Typ von Metall-Ligand-Bindungen, den die jeweiligen Orbitale bilden können; die Orbitale mit π -Symmetrie werden mit den Indices h oder v spezifiziert, je nachdem ob sie parallel zu den „horizontalen“ oder „vertikalen“ Metall- π -Orbitalen in Abbildung 2b angeordnet sind.

Die Liganden werden nach der Zahl der Orbitale mit π -Symmetrie, die für eine Bindung an das Metallatom zur Verfügung stehen, eingeteilt:

1. Liganden vom Π_1 -Typ: diese weisen nur ein Orbital mit π -Symmetrie auf und können daher höchstens eine Doppelbindung, die aus einer σ - und einer π -Wechselwirkung ($1\sigma, 1\pi$) resultiert, zum Metallatom bilden. Solche Liganden wurden gelegentlich als „single faced“ π -Liganden bezeichnet.
2. Liganden vom Π_2 - und Π_2' -Typ: sie haben zwei Orbitale mit π -Symmetrie und können somit zwei äquivalente π -Bindungen, d. h. letztlich eine Dreifachbindung ($1\sigma, 2\pi$) zum Metallatom eingehen. Es ist hilfreich, Liganden mit entarteten π -Niveaus und solche mit energetisch unterschiedlichen π -Orbitalen getrennt zu betrachten, da bei den letzteren eines der π -Orbitale für die Elektronen des Metalls energetisch leichter zugänglich ist. Solche Liganden mit nichtentarteten π -Orbitalen bezeichnen wir als Π_2' -Liganden.

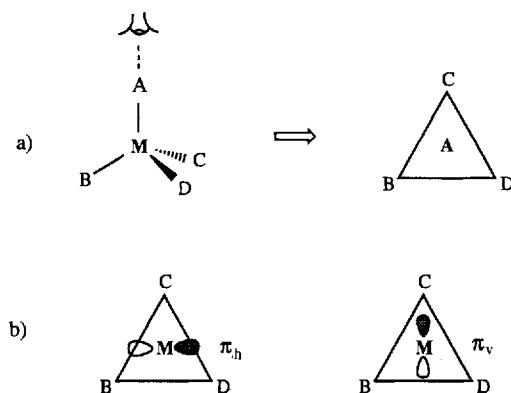


Abb. 2. Darstellung eines tetraedrischen Komplexes als Dreieck. a) Blick entlang der A-M-Achse. b) Gezeigt sind die Metallorbitale mit π -Symmetrie (π , und π_h), die für eine Wechselwirkung mit dem Liganden A zur Verfügung stehen.



Vernon C. Gibson, 1958 in Grantham (Lincolnshire, England) geboren, wechselte nach dem Chemiestudium an der University of Sheffield an die University of Oxford, wo er 1983 mit einer bei M. L. H. Green angefertigten Arbeit über die Koordinations- und Organometallchemie der frühen Übergangsmetalle promovierte. Nach zwei Jahren als NATO-Postdoktorand bei J. E. Bercaw am California Institute of Technology kehrte er 1986 nach England zurück und übernahm einen Lehrauftrag an der Durham University; heute ist er dort ordentlicher Professor. Sein Forschungsinteresse gilt präparativen, strukturellen und mechanistischen Fragestellungen der anorganischen und metallorganischen Chemie mit besonderem Augenmerk auf Übergangsmetallverbindungen mit Metall-Ligand-Mehrfachbindungen und ihre Anwendungen in der Synthese von Polymeren.

Tabelle 1. Einteilung von Liganden nach Anzahl und Typ ihrer Grenzorbitale.

Ligand A	verfügbare Elektronen	Grenzorbitale
1) Π_1 -Liganden		
	2	
	3	
	2	
	2	
2) Π_2 -Liganden		
CO	2	
NO	3	
	3	
	4	
O	4	
	5	
Cl	5	
	3	
	4	
	5	
3) Π_2 -Liganden		
	3	
	4	
	4	

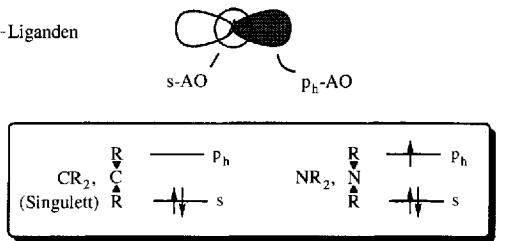
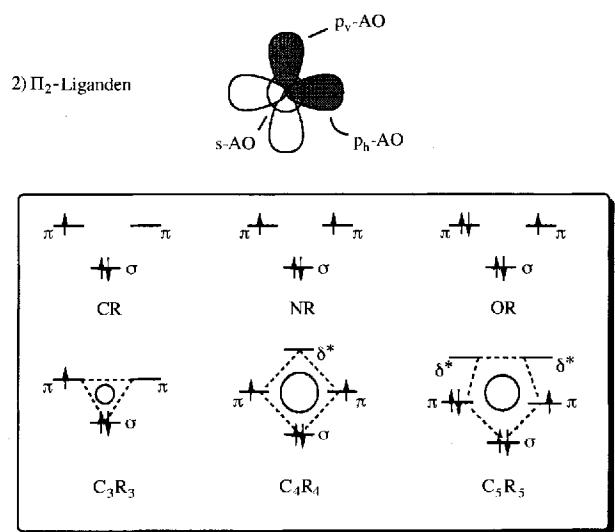
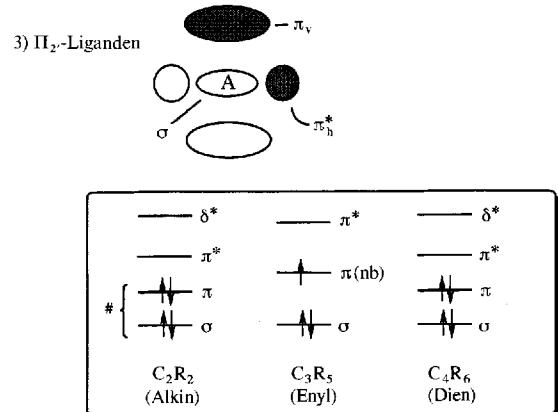
 1) Π_1 -Liganden

 2) Π_2 -Liganden

 3) Π_2 -Liganden


Abb. 3. Grenzorbitale einiger repräsentativer Liganden. Die beiden mit einem # bezeichneten Orbitale sind das entartete Paar besetzter, bindender Alkin-C-C- π -MOs; sie sind jedoch aufgrund ihrer unterschiedlichen Orientierung bezüglich der Ligand-Metall-Bindungsachse als nichtentartet dargestellt. Die MOs der Π_2 -Liganden sind am Beispiel eines 4-Elektronen-Alkinliganden dargestellt.

Unterschiede innerhalb bzw. zwischen den Gruppen deutlich zu machen. So weist bei den Π_1 -Liganden das Singulettcarben ein unbesetztes p-Orbital auf und kann Elektronendichte vom Metallatom aufnehmen; dagegen sind beim Amidoligand die verfügbaren Orbitale mit drei Elektronen besetzt, so daß der Amidoligand letztendlich als π -Donor gegenüber dem Metall fungiert. Für die cyclischen Π_2 -Liganden C_nH_n kann man einfache Energieniveaudiagramme herleiten, wenn man den Ring auf eine Ecke stellt. Man erkennt, daß die π -Niveaus in allen Fällen entartet^[*] und somit direkt mit denen in CR-, NR- oder OR-Li-

[*] Der Jahn-Teller-Effekt würde für ein isoliertes Molekül die Entartung aufheben. Die Darstellung in Abbildung 3 wurde gewählt, um den Vergleich unterschiedlicher Ligandentypen zu erleichtern und eine Elektronenbilanz zu ermöglichen.

In Abbildung 3 sind die wichtigsten s- und p- sowie σ - und π -Orbitale für jeden Ligandentyp mit den jeweiligen Energieniveaudiagrammen gezeigt, um die Gemeinsamkeiten und die

ganden vergleichbar sind. Dagegen sind die π -Niveaus bei Π_2 -Liganden nicht entartet.

Für diese Übersicht sind die Π_1 -Liganden wie Alkyliden-(CHR), Amido- (NHR) und Alkenliganden (C_2R_4) sowie Alkinliganden (C_2R_2), die als Zwei-Elektronen-Donor fungieren, besonders interessant. Da sie nur ein π -Orbital für eine Wechselwirkung mit dem Metallatom aufweisen, sollte hier eine bevorzugte Orientierung dieser Liganden zu beobachten sein, je nachdem ob das π_h - oder das π_v -Orbital des Metallzentrums leichter zugänglich ist. In den folgenden Abschnitten werden wir untersuchen, welche Effekte auftreten, wenn einer oder zwei der drei Liganden, die das Dreieck bilden, die π -Donorbindung dominieren.

4. Komplexe mit zwei dominierenden Π_2 -Donorliganden

Zunächst wollen wir die Darstellung von Komplexen mit Cyclopentadienyl(Cp)- und/oder Imido(NR)-Gruppen sowie einem zusätzlichen Alkenliganden betrachten (Abb. 4). Abbildung 4a

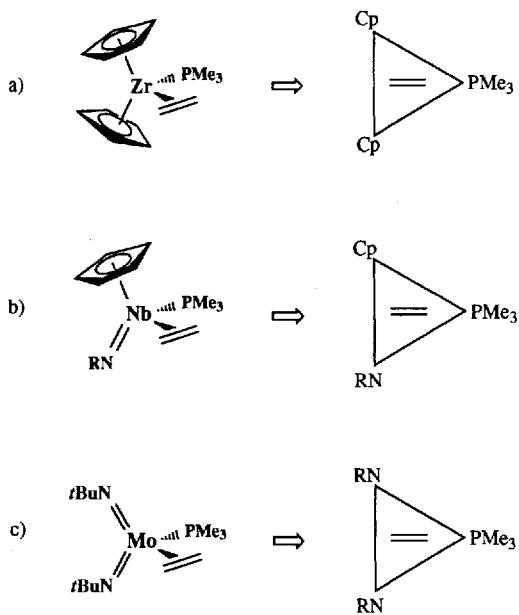


Abb. 4. Darstellung von Komplexen mit Cyclopentadienyl- und/oder Imidoligan- den in Kombination mit Alkenliganden: a) gewinkelte Metallocenderivate, b) Imido-Halbsandwichkomplexe, c) Bis(imido)komplexe.

zeigt die typische Darstellung für einen Alkenzirconocenkomplex des Typs $[Cp_2Zr(H_2C=CHR)(PMe_3)]$ als Dreieck^[4]. Die C=C-Bindung des Alkenliganden liegt hier in einer Ebene mit der Zr-P-Bindung, in der sogenannten äquatorialen Bindungsebene oder in dem Bindungskeil des Metallocenkomplexfragments. Die Komplexe haben natürlich die bekannte, gewinkelte Metallocenstruktur, deren elektronische Voraussetzungen sowohl durch umfangreiche chemische Derivatisierungen^[5] als auch durch detaillierte quantenchemische Berechnungen^[6] gut untersucht sind. Die Grenzorbitale der gewinkelten $[Cp_2M]$ -Gruppe sind in Abbildung 5 gezeigt, die die Form und die Projektion der Orbitale in die yz -Ebene verdeutlicht. Betrachten wir

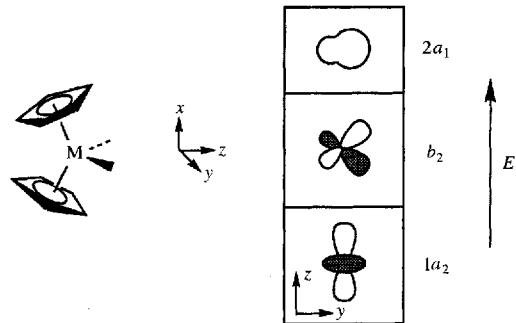


Abb. 5. Form und Ausrichtung der Grenzorbitale des gewinkelten $[Cp_2M]$ -Metallocenkomplexfragments bezüglich der y - und z -Achse.

die Darstellung eines $[Cp_2ML]$ -Komplexfragments in Form eines Dreiecks (Abb. 6), so erkennen wir, daß nur noch das π_v -Orbital (ausgerichtet auf L) für einen vierten π -gebundenen Liganden zur



Abb. 6. Darstellung von Metallocenderivaten als Dreiecke zur Verdeutlichung der Orientierung des π -Orbitals, das dem $[Cp_2ML]$ -Komplexfragment für die Bindung eines vierten Liganden zur Verfügung steht. Vertikal in bezug auf den Liganden L ist das Orbital π_v .

Verfügung steht. Bemerkenswert ist auch, daß die π -Bindung mit dem vierten Liganden im wesentlichen eine side-on-Wechselwirkung mit dem „ d_{z^2} “ $1a_1$ -Orbital des Metallatoms sein wird (Abb. 7), da der Ligand sich zwar in der yz -Ebene annähert, aber zwischen der y - und der z -Achse koordiniert wird.

Nach dieser Beschreibung steht das π_h -Orbital für die Bindung des vierten Liganden so gut wie nicht zur Verfügung, da es stark an den Cp-M- π -Bindungen beteiligt ist, und somit jede Wechselwirkung mit dem π_h -Orbital notwendigerweise die π -Bindungen zwischen den Cp-Liganden und dem Metallzentrum schwächen würde. Eine Änderung der bevorzugten räumlichen Anordnung des vierten Liganden wäre nur dann zu erwarten, wenn das π_v -Orbital besetzt würde (d.h. bei einem d^2 -Metall) und der Π_1 -Ligand ein π -Donor wie ein Amid wäre.

Vor kurzem wurde eine Reihe Imidoniob-Halbsandwichkomplexe synthetisiert^[7], bei denen man eine ähnliche Ausrichtung der C=C-Bindung des Alkenliganden beobachtet, nämlich im Dreieck zum Phosphanliganden hin orientiert (siehe Abb. 4b). Genau dieselbe metallocenartige Anordnung findet man für den Alkenliganden in $[Mo(NtBu)_2(H_2C=CHMe)(PMe_3)]^{[8]}$ (siehe Abb. 4c). Auf den ersten Blick mag die offensichtliche, große Ähnlichkeit zwischen gewinkelten Metallocen-, Imido-Halbsandwich- und Bis(imido)komplexen recht überraschend sein. Betrachtet man jedoch die Symmetrieeigenschaften der Grenzorbitale der Cp- und der NR-Gruppe, wird die Situation viel

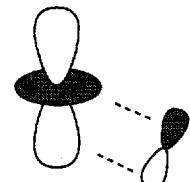


Abb. 7. Die side-on- π -Wechselwirkung zwischen einem d_{z^2} -Metallorbital und einem Ligandenorbital mit π -Symmetrie.

klarer, denn beide Liganden werden mit einer kombinierten ($1\sigma, 2\pi$)-Wechselwirkung an das Metallzentrum gebunden (siehe Tabelle 1). Der Cp-Ligand weist natürlich zusätzlich zwei Acceptororbitale mit δ -Symmetrie auf, die eine Rückbindung ermöglichen; wenn man jedoch davon ausgeht, daß diese δ -Bindungen schwach sind, haben sie nur minimalen Einfluß auf die Metall-Ligand-Bindung. Der Alkenligand richtet sich zur σ -gebundenen Phosphangruppe hin aus, um eine direkte Konkurrenz mit den die Metall-Ligand- π -Bindungen dominierenden Π_2 -Donorgruppen zu vermeiden.

Eine analoge Situation, d. h. die direkte Konkurrenz mit den starken Π_2 -Donoren zu vermeiden, liegt in den Alkylidenderivaten $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CHPh})(\text{CH}_2\text{Ph})]$ ^[19] und $[\text{Cp}^*\text{Nb}\{\text{N}(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}(\text{CHPh})(\text{PMe}_3)]$ ^[10] vor (Abb. 8). Hier zeigt ein

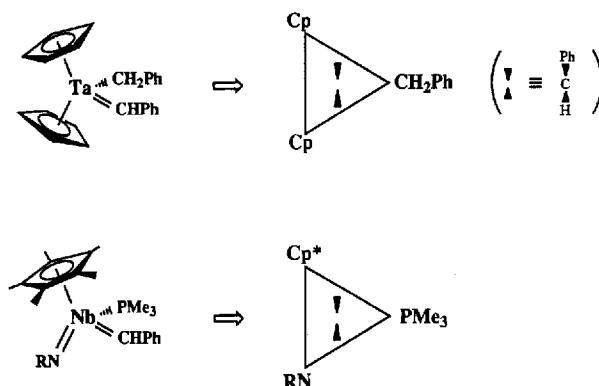


Abb. 8. Ausrichtung des Alkylen-Liganden in $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CHPh})(\text{CH}_2\text{Ph})]$ und $[\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{RN})(\text{CHPh})(\text{PMe}_3)]$.

Lappen des p-Orbitals des Benzylidenliganden zur σ -gebundenen Gruppe und der andere zwischen die Π_2 -Donorgruppen (die räumliche Anordnung der Alkylidensubstituenten ist durch die beiden Keile im Dreieck angedeutet); so wird wieder eine Konkurrenz mit dem Cp- und NR-Liganden um π -Bindungsanteile vermieden. Die Anordnung der Alkendoppelbindung und des Alkylenliganden unterscheiden sich somit um 90° .

Der OR-Ligand kann ebenfalls als Π_2 -Donor fungieren (siehe Tabelle 1), und man kann ihn daher hinsichtlich der Symmetrie seiner Grenzorbitale als pseudoisovalent zum Cp-Liganden betrachten. Es ist somit nicht weiter überraschend, daß die beiden in Abbildung 9 gezeigten substituierten Phenolatokomplexe $[\text{Ta}(\text{ArO})_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ und $[\text{Ti}(\text{ArO})_2(\text{PMe}_3)_2]$

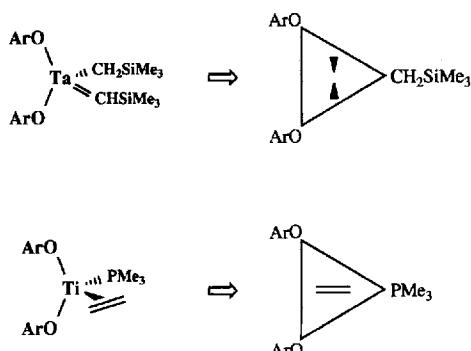


Abb. 9. Ausrichtung der Alken- und Alkylenliganden in substituierten Bis(phenolato)komplexen.

$\{\text{O}(2,6-i\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2(\text{CHSiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ ^[11] und $[\text{Ti}\{\text{O}(2,6-\text{Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$ ^[12] ähnliche Vorzugsorientierungen der Liganden aufweisen wie die Cyclopentadienyl- und Imidokomplexe.

5. Komplexe mit einem dominierenden Π_2 -Donorliganden

Nach den in Abschnitt 4 diskutierten Vorzugsorientierungen in Bis(phenolato)komplexen soll jetzt anhand der vierfach koordinierten Alkylididen(imido)komplexe $[\text{M}\{\text{N}(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}(\text{CHCMe}_3)(\text{O}t\text{Bu})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^[13] und $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHCMe}_3)\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ ^[14] untersucht werden, was passiert, wenn der sehr starke Donor NR mit zwei Alkanolatoliganden konkurriert. Von den als Dreieck dargestellten Komplexen in Abbildung 10a sind die Strukturen bekannt; der Alkylididenligand halbiert die $\text{R}'\text{O}-\text{OR}'$ -Kante des Dreiecks und richtet sich zur NR-Gruppe hin aus.

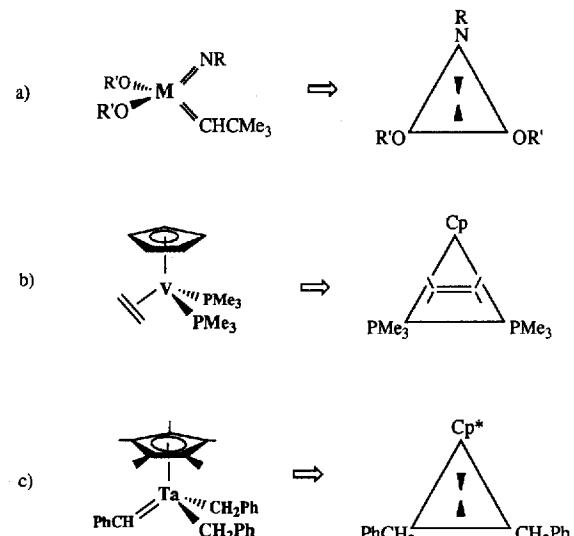


Abb. 10. Beispiele für Komplexe mit einem einzigen dominierenden Π_2 -Donorliganden: a) $[\text{M}\{\text{N}(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}(\text{CHCMe}_3)(\text{O}t\text{Bu})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), b) $[\text{CpV}(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$, c) $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CHPh})(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$.

Diese Orientierung zeigt, daß der Imidoligand jetzt die π -Donorbindungen dominiert, weshalb der Alkylididenligand im jeweiligen Komplex auf diesen gerichtet ist. Bei einem nach unserem Wissen noch nicht synthetisierten Alkenkomplex des Typs $[\text{Mo}(\text{NR})(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)(\text{OR}')_2]$ müßte das π -Acceptororbital des Alkenliganden sich dann parallel zum π_h -Orbital des Metallatoms ausrichten; dies würde zu der in Abbildung 11 dargestellten Orientierung des Alkens führen.

Auch die Orientierung des Ethenliganden im Cyclopentadienylvanadiumkomplex $[\text{CpV}(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ^[15] wird beeinflußt (siehe Abb. 10b). Da der PMe_3 -Ligand kein π -Donor ist, dominiert hier der Cyclopentadienylligand das π -Bindungssystem; der Alkenligand be-

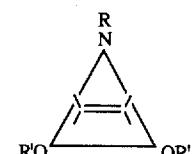


Abb. 11. Voraussichtliche Orientierung eines Ethenliganden in einem hypothetischen Komplex des Typs $[\text{Mo}(\text{NR})(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)(\text{OR}')_2]$.

stättigt dies durch seine Orientierung. Der dominierende Einfluß des Cyclopentadienyliganden wird auch in $[Cp^*\text{Ta}(\text{CHPh})_2(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ ^[16] deutlich (siehe Abb. 10c); hier richtet sich die Ebene des Alkylidensubstituenten an der Verbindungslinie zwischen dem Metallatom und dem Ringmittelpunkt des Cp-Liganden aus und zeigt so zum Cp-Liganden als dem das π -Bindungssystem dominierenden Liganden hin. Wird das π -System des Liganden wie in $[\text{CpTiCl}_2=\text{N}=\text{C}(t\text{Bu})_2]$ ^[17] vergrößert, ändert sich die Vorzugsorientierung der Substituenten um 90° , so wie es für diesen Komplex zu erwarten ist, wenn sich das p-Orbital am Stickstoffatom parallel zum π_h -Orbital ausrichtet. Ähnliche „Verdrehungen“ findet man in Komplexen mit cumulenartigen Liganden wie Vinyliden und Allenyliden.

Die Ursache der Orientierung der Alkenliganden in tetraedrischen und pseudotetraedrischen Komplexen mit einem einzigen dominierenden Π_2 -Donorliganden wird deutlich, wenn man die Aufspaltung der d-Orbitale des Metallatoms betrachtet (Abb. 12): der Einfachheit halber und zur Verdeutlichung ist

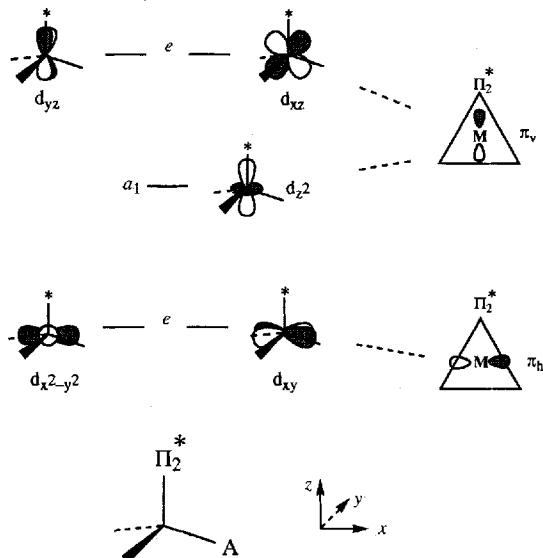


Abb. 12. Aufspaltungsdiagramm der d-Orbitale des Metallatoms in einem tetraedrischen Komplex mit einem einzigen dominierenden Π_2 -Donorliganden (die z-Achse verläuft in Richtung des Π_2 -Liganden).

hier der Komplex mit der z-Achse parallel zur Π_2 -Ligand-Metall-Bindung dargestellt. Es wird nicht das gewohnte Aufspaltungsmuster – drei energiereichere, entartete MOs über zwei entarteten MOs – beobachtet, sondern eines, bei dem die drei entarteten energiereicheren MOs in einen e- und einen a_1 -Satz aufgespalten sind. So resultieren jetzt zwei Sätze mit jeweils zwei entarteten Orbitalen, von denen der energiereichere (d_{xz} , d_{yz}) die maximale π -Wechselwirkung mit dem π -Donor ermöglicht, während der energieärmere Satz ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}) senkrecht zur M- Π_2 -Ligand-Bindung steht, so daß die Wechselwirkung mit dem Π_2 -Liganden minimal ist. Da man in Abbildung 13 von der Seite auf die M-Achse des Komplexes blickt, ist eindeutig, daß d_{xy} mit dem π_h -Orbital von A überlappen könnte, während sowohl d_{xz} als auch d_{z^2} in der vertikalen Ebene (π_v) π -Wechselwirkungen mit A eingehen könnten. Man beachte, daß d_{xz} bereits eine π -Bindung und das d_{z^2} -Orbital eine σ -Bindung mit dem Π_2 -Liganden bildet. Gleichzeitig könnte das d_{z^2} -Orbital

auch eine π -Wechselwirkung des in Abbildung 7 gezeigten Typs mit dem Liganden A ausbilden. Mit diesem Aufspaltungsdiagramm erhält man eine einfache bildliche Darstellung der Konkurrenz um Ligand-Metall- π -Bindungsanteile in „tetraedrischen“ Komplexen.

Eine interessante Bindungssituation ergibt sich, wenn der starke π -Donorligand NR mit einem starken Polyenyl- π -Donor wie dem Cyclopentadienyliganden konkurriert. Bei Niob^[18], Molybdän^[19] und Rhenium-Halbsandwichkomplexen^[20] der allgemeinen Formel $[\text{CpM}(\text{NR})\text{Cl}_2]$ weicht der Cp-Ligand deutlich von der üblichen η^5 -Koordination ab und orientiert sich vorzugsweise derart, daß ein Kohlenstoffatom des Rings ekliptisch zur M-NR-Bindung steht (der Ring „zeigt“ zur NR-Gruppe hin). Dies ist in Abbildung 13 a für $[\text{CpNb}(\text{NR})\text{Cl}_2]$ illustriert (die Blickrichtung verläuft entlang der Verbindungslinie Ringmittelpunkt-Metallatom).

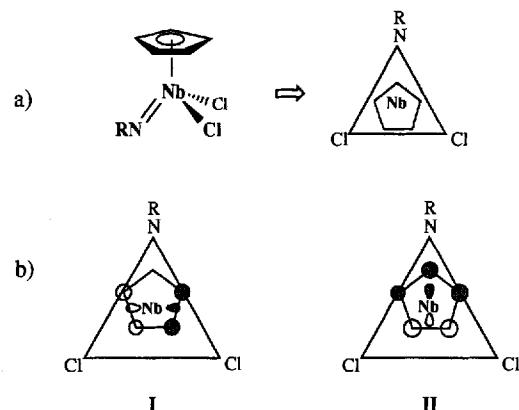


Abb. 13. Darstellung eines Imido-Halbsandwichkomplexes des Typs $[\text{CpNb}(\text{NR})\text{Cl}_2]$ als Dreieck: a) Orientierung des Cp-Liganden, b) π -Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen des Cp-Liganden und den π_v - und π_h -Orbitalen des Metallatoms.

Der veränderte Koordinationsmodus des Cp-Liganden (ring-slippage) wurde auf den starken *trans*-Effekt des Imidoliganden zurückgeführt, der zu einer Schwächung der beiden zur NR-Gruppe *trans*-ständigen Metall-Kohlenstoff-Bindungen und somit zu einer Änderung der Bindungsverhältnisse innerhalb des Cp-Rings in Richtung einer Allyl/en-Struktur führt^[18–20]. Dieser Koordinationsmodus folgt jedoch auch aus unseren früheren Beobachtungen für Komplexe mit einem einzelnen dominierenden NR- π -Donorliganden. Von den beiden π -Wechselwirkungen, die die Cyclopentadienylgruppe eingehen kann, sollte diejenige, die senkrecht zur M-N-Bindung orientiert ist, d.h. diejenige mit dem π_h -Orbital (I in Abb. 13 b), stärker sein als diejenige mit dem π_v -Orbital, d.h. mit dem π -Metallorbital, das fast parallel zur M-N- π -Bindung angeordnet ist (II in Abb. 13 b). Folglich bleibt das besetzte π -Niveau des Cp-Liganden (II) hauptsächlich am Cyclopentadienylring lokalisiert und führt somit zur Bildung des Allyl/en-Koordinationsmodus.

6. Komplexe mit Π_2 -Liganden

Auch bei Π_2 -Liganden, die mit starken Π_2 -Donoren konkurrieren, wird häufig die Orientierung beeinflußt. Die stärkste π -

Wechselwirkung ist auch hier mit dem π_h -Orbital zu erwarten, aber die Orientierung der Π_2 -Liganden läßt sich nicht so einfach vorhersagen, da ihre π -symmetrischen Grenzorbitale nicht entartet sind (siehe Abb. 3) und jede der π -Wechselwirkungen die dominierende sein könnte. Welche nun tatsächlich stärker ist, hängt von einer Reihe von Faktoren ab: erstens von den relativen Energien der π - und π^* -Niveaus der Ligandenorbitale in bezug auf die der π_h - und π_v -Orbitale des Metallkomplexfragments und zweitens von den Richtungseigenschaften der π -Ligandenorbitale (bezüglich der des Metalls). Diese Faktoren werden hier im einzelnen nicht diskutiert; es sei nur kurz auf die Strukturen des Acetylenkomplexes $[Cp^*Ta(PhC\equiv CPh)Cl_2]$ ^[21] und des Dehydrobenzolkomplexes $[Cp^*Ta(C_6H_4)Me_2]$ ^[22] hingewiesen (Abb. 14). In beiden Komplexen fungiert der Alkinligand als 4e-Donor. Die Orientierung von Diphenylacetylen ist

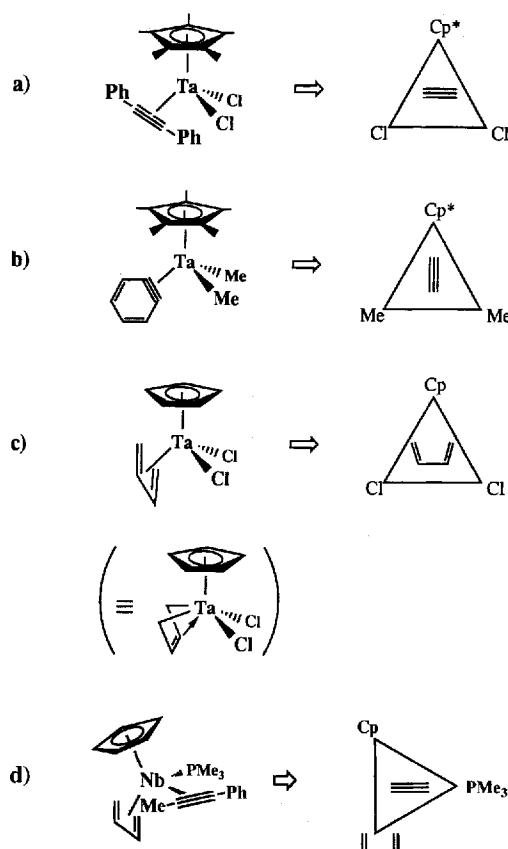


Abb. 14. Komplexe mit Π_2 -Liganden, die mit Π_2 -Donoren konkurrieren: a) $[Cp^*Ta(PhC\equiv CPh)Cl_2]$, b) $[Cp^*Ta(C_6H_4)Me_2]$, c) $[CpTa(C_6H_6)Cl_2]$, d) $[CpNb(C_4H_6)(PhC\equiv CMe)(PMe_3)]$.

die gleiche, die man für einen Π_1 -Liganden erwarten würde; dies ist ein Hinweis darauf, daß die π -Bindung zum Metallatom durch die parallele Anordnung des π^* -Acceptororbitals und des π_h -Orbitals dominiert wird. Sterische Effekte spielen wahrscheinlich ebenfalls eine Rolle, da der kleinere Dehydrobenzol-ligand eine um 90° gedrehte Stellung einnimmt (Abb. 14b). Die Orientierung des Butadienliganden im Komplex $[CpTa(butadien)Cl_2]$ ^[23a] (Abb. 14c) läßt folgende Deutung zu: das π -Donororbital des Butadiens tritt in Wechselwirkung mit dem π_h -Orbital, und das π^* -Acceptororbital richtet sich parallel zum π_v -Orbital aus.

Ein gutes Beispiel zum Vergleich der π -Bindungsstärke von Π_2 - und Π_2 -Liganden ist der Komplex $[CpNb(\eta^4\text{-butadien})(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CMe})(PMe_3)]$ ^[23b], der neben einem Π_2 -Cp-Liganden zwei unterschiedliche Π_2 -Liganden, und zwar den Butadien- und Alkinliganden, enthält (Abb. 14d). Ohne das exakte MO-Energiediagramm des Komplexes zu kennen, weist die Orientierung des Alkinliganden darauf hin, daß das π -Bindungssystem von den Cp- und Butadiengruppen dominiert wird. Dies bestätigen auch die ^{13}C -NMR-Signale des Alkinliganden, deren niedrige Frequenz zeigt, daß wenig oder keine Elektronendichte vom orthogonalen π -Bindungssystem des Alkinliganden abgegeben wird.

7. Komplexe mit Metallzentren in niedrigen Oxidationsstufen

Die bisherige Diskussion konzentrierte sich zwar auf Komplexe mit Metallzentren in hohen Oxidationsstufen, bei denen π -Donor-Wechselwirkungen herausragende Bedeutung haben, doch wurden die ersten detaillierten MO-Untersuchungen über die Faktoren, die die Orientierung von Π_1 -Liganden bestimmen, von Hoffmann et al.^[2, 3] an Komplexen des Typs $[CpM(CO)_2L]$ und $[CpM(CO)(NO)(L)]$ mit dem Metallatom in niedrigen Oxidationsstufen (L : Π_1 -Ligand wie Carben, Alken oder Alkin) durchgeführt. Bei unsymmetrischen Nitrosylkomplexen wurde die bevorzugte Orientierung des Carbenliganden, z.B. in $[CpCr(CO)(NO)(CPh_2)]$ ^[24], mit der relativen π -Acidität der CO- und der NO^+ -Gruppe erklärt.

Wie kann man diese Beschreibung mit der Methode vergleichen, die wir für die Diskussion der Komplexe mit π -Donorliganden und Metallatomen in höheren Oxidationsstufen in den vorhergehenden Abschnitten benutzt haben? Qualitativ gibt es nur sehr geringe Unterschiede: die MO-Beschreibung der Komplexfragmente $[CpM(CO)_2]$ und $[CpM(CO)(NO)]$ ist auch auf Komplexe mit Metallen in höheren Oxidationsstufen anwendbar, denn unabhängig davon, ob die Liganden als π -Donoren oder π -Acceptoren fungieren (z.B. NR, Cl im Vergleich zu CO) nutzen sie zur Bindung an das Metallzentrum ähnliche Kombinationen von σ - und π -Orbitalen (siehe Tabelle 1). Die Komplexe mit Metallen in niedrigen und höheren Oxidationsstufen unterscheiden sich lediglich in der relativen Energie der Orbitale und der Besetzung von ligand- und metallzentrierten MOs.

So kann man in Erweiterung des π -Donor-Konzepts CO und NO als Liganden betrachten, die am unteren Ende einer π -Donorstärke-Skala stehen. Deshalb erwartet man, daß sich bei den symmetrischen Dicarbonylkomplexen $[CpMn(CO)_2(L)]$ (L : Π_1 -Ligand, z.B. Carben, Alken, Alkin) die π -Liganden an dem einzigen dominierenden Π_1 -Donor, der Cyclopentadienylgruppe, ausrichten. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie Komplexe I^[25] und II^[26] in Abbildung 15 exemplarisch zeigen.

Bei dem gemischten Carbonyl(nitrosyl)komplex $[CpCr(CO)(NO)(=CPh_2)]$ ^[24] III und dem verwandten Phosphanrhodiumkomplex $[CpRe(NO)(PPh_3)(=CHPh)][PF_6]$ ^[27] IV ist die relative Donorstärke von CO im Vergleich zu der von NO offensichtlich von Bedeutung. Betrachtet man NO als Neutralligand (und nicht als Nitrosonium-Ion), so kann man davon ausgehen, daß NO ein stärkerer π -Donor ist als CO. Die Ausrichtung des p-Orbitals des Carbenliganden auf die schwächeren π -Donorli-

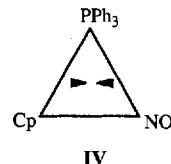
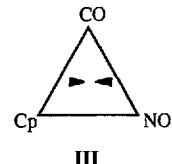
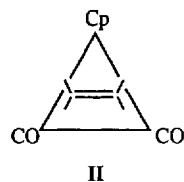
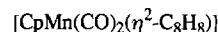
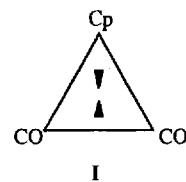
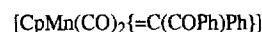


Abb. 15. Komplexe mit Π_1 -Liganden und dem Metallatom in einer niedrigen Oxidationsstufe.

ganden CO und PPh_3 kann darauf zurückgeführt werden, daß die Cp- und NO-Liganden das π -Donorsystem dominieren und dies zu einer bevorzugten Orientierung der Liganden führt, die an diejenige bei gewinkelten Metallocenderivaten beobachtete erinnert.

Schließlich ist eines der besten Beispiele für einen Π_1 -Liganden, der als molekularer Sensor für die π -Donorstärke der Liganden wirkt, der Alkinligand in den Komplexen $[\text{CpMo}(\text{O})(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)]$ und $[\text{CpMo}(\text{CO})(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)]^{[28]}$ (Abb. 16). Bei der Oxoverbindung ist die 18 Elek-

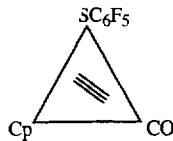
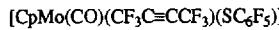
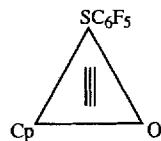
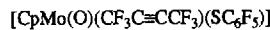


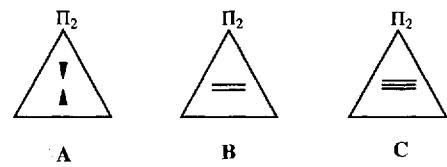
Abb. 16. Der Alkinligand als Sensor für die π -Donorstärke in $[\text{CpMo}(\text{O})(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)]$ und $[\text{CpMo}(\text{CO})(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)]$.

tronen-Regel erfüllt, wenn das Alkin als 2-Elektronen- Π_1 -Ligand fungiert; das Alkin weist zur SC_6F_5 -Gruppe hin und zeigt somit, daß der Cyclopentadienyl- und der Oxoligand das π -Donor-Elektronensystem dominieren. Wird der Oxoligand jedoch gegen eine CO-Gruppe ausgetauscht, bestimmen jetzt die Cp- und SC_6F_5 -Liganden das π -Donor-Elektronensystem, und das Alkin verhält sich auch hier wie eine Kompaßnadel: es weist jetzt zum CO-Liganden hin, d. h. das Alkin ist ein deutlicher Indikator für die relative π -Donorstärke der Liganden. Analoge Einflüsse auf die Orientierung des Alkinliganden beobachtet man sowohl bei den Wolframkomplexen $[\text{CpW}(\text{O})(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{Ph})]^{[29]}$ und $[\text{CpW}(\text{O})(\text{PhC}\equiv\text{CH})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})]^{[30]}$, bei denen das Alkin sich an der Phenyl- bzw. an der $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ -Gruppe ausrichtet, als auch bei Heterodimetallkomplexen wie $[\text{Cp}(\text{O})(\text{PhC}\equiv\text{CPh})\text{-MoRu}(\text{CO})_2\text{Cp}]^{[31]}$, bei dem sich das Mo-gebundene Alkin nach der Mo-Ru-Bindung ausrichtet.

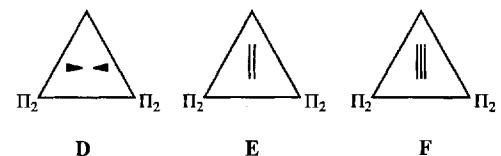
8. Zusammenfassung

Liganden, die zwei starke π -Bindungen zu einem Metallatom ausbilden können, dominieren das Bindungssystem in tetraedrischen oder pseudotetraedrischen Komplexen; dadurch können Liganden, die nur eine π -Wechselwirkung eingehen können, als Sensoren für die Identifizierung der dominierenden π -gebundenen Gruppen fungieren. Diese Beobachtungen führen zu einigen allgemeinen Regeln für die Vorzugsorientierung von Π_1 -Liganden in Gegenwart starker Π_2 -Donorgruppen (es sei denn, sterische Einflüsse überwiegen):

1. Wird ein „tetraedrischer“ Komplex mit einem dominierenden Π_2 -Liganden als Dreieck dargestellt, so zeigen die Substituenten eines Carben- oder Alkylidengrundliganden zum stärksten π -Donor hin (A), während ein Alken- oder ein Alkinligand ihn doppelt oder dreifach „unterstreicht“, d. h. senkrecht zur Orientierung A ausgerichtet ist (B bzw. C).



2. Bei Komplexen mit zwei starken Π_2 -Donorliganden zeigen Alken- und Alkingruppen zum schwächsten π -Donor hin (E bzw. F), während Alkylidengruppen ihn „unterstreichen“ (D), d. h. senkrecht zu den Orientierungen E, F angeordnet sind.



Durch Vergleich einer Reihe von Komplexen ist es somit möglich, eine qualitative Rangfolge der Liganden bezüglich ihrer π -Bindungsstärke aufzustellen. So lassen schon die wenigen hier vorgestellten Beispiele erkennen, daß die Imidogruppe stärkere π -Bindungen eingeht als OR-, Cp- und Cl-Liganden, und der Cp-Ligand wiederum stärkere π -Bindungen bildet als Cl- und SR-Liganden. Alle diese Liganden sind natürlich gegenüber reinen σ -Liganden wie PMe_3 und Alkylgruppen sowie gegenüber π -Aczeptoren wie CO-, CHR- und Alkenliganden dominierend.

Ich halte es für nützlich, die Beziehungen zwischen Komplexen mit Liganden ähnlichen Typs (Π_1 , Π_2 , Π_3 , usw.) herauszuarbeiten. Diese Beziehungen sollten jedoch nicht als starre Regeln betrachtet werden, sondern vielmehr als Hilfe zum Verständnis der Komplexstöchiometrie und der Struktureigenschaften bei neuen und anscheinend nicht miteinander verwandten Komplexen; gleichzeitig können die Regeln als Ausgangspunkt für die Einschätzung der Reaktivität dienen^[32].

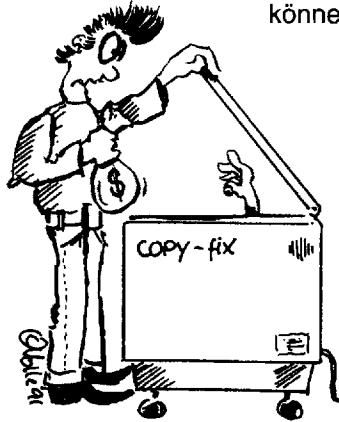
Der Autor dankt Prof. Ken Wade für viele hilfreiche und anregende Diskussionen.

Eingegangen am 16. November 1993 [A 37]

- [1] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley-Interscience, New York, **1988**, Kap. 2.
- [2] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585.
- [3] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 592.
- [4] H. G. Alt, C. E. Denner, U. Thewalt, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, C83; P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1035.
- [5] Wichtige Übersichten: *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, **1982**; *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, (Hrsg.: J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke), University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**.
- [6] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729; L. Zhu, N. M. Kostic, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 395.
- [7] A. D. Poole, V. C. Gibson, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 237.
- [8] P. W. Dyer, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, B. Whittle, C. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1666.
- [9] R. R. Schrock, L. W. Messerle, C. D. Wood, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3793.
- [10] J. K. Cockcroft, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, A. D. Poole, U. Siemeling, C. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1668.
- [11] L. Chamberlain, I. P. Rothwell, J. C. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7338.
- [12] J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1992**, *11*, 1771.
- [13] C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2771; J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Organometallics* **1987**, *6*, 1373.
- [14] G. Schoettel, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1062.
- [15] B. Hessen, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4860; B. Hessen, A. Meetsma, F. van Bolhuis, J. H. Teuben, G. Helgesson, S. Jagner, *Organometallics* **1990**, *9*, 1925.
- [16] L. W. Messerle, P. Jennische, R. R. Schrock, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3793.
- [17] I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 377.
- [18] V. C. Gibson, D. N. Williams, W. Clegg, D. C. R. Hockless, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1819; D. N. Williams, J. P. Mitchell, A. D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. O. Neil, V. C. Gibson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 739.
- [19] M. L. H. Green, P. C. Konidaris, P. Mountford, S. J. Simpson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 256.
- [20] W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, R. A. Paciello, R. A. Fischer, E. Herdtweck, J. Okuda, D. W. Marz, *Organometallics* **1990**, *9*, 489.
- [21] G. Smith, R. R. Schrock, M. R. Churchill, W. J. Youngs, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 387.
- [22] S. J. McLain, R. R. Schrock, P. R. Sharp, M. R. Churchill, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 263.
- [23] a) H. Yasuda, K. Tatsumi, T. Okamoto, K. Mashima, K. Lee, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2410; b) G. E. Herberich, U. Englert, K. Linn, P. Roos, J. Runsink, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 975.
- [24] W. A. Herrmann, J. L. Hubbard, I. Bernal, J. D. Korp, B. L. Haymore, G. L. Hillhouse, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2978.
- [25] A. D. Redhouse, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, C29.
- [26] I. B. Benson, S. A. R. Knox, R. D. Stansfield, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 404.
- [27] W. A. Kiel, G.-Yu Lin, A. G. Constable, F. B. McCormick, C. E. Strouse, O. Eisenstein, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4865.
- [28] P. S. Braterman, J. L. Davidson, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 241; J. A. K. Howard, R. F. D. Stansfield, R. Woodward, *ibid.* **1976**, 246.
- [29] N. G. Bokiy, Yu. V. Gatilov, Yu. T. Struchkov, N. A. Ustyryuk, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, 213.
- [30] E. R. Burkhardt, J. J. Doney, R. G. Bergman, C. H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2022.
- [31] J. S. Drage, M. Tilset, P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *Organometallics* **1984**, *3*, 812.
- [32] Eine detailliertere Ausarbeitung der hier vorgestellten Argumente: V. C. Gibson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1607.

Nur Kopieren ist teurer...

... und zudem mühsamer! Diplomanden und Doktoranden können als studentische Mitglieder der GDCh die "Angewandte" für ca. Fünfmarkachtzig (DM 5.80!!) pro Heft druckfrisch frei Haus erhalten. Das sind weniger als sechs Pfennige pro Seite!



Interessiert?

Dann rufen Sie doch einfach bei Beate Geiß an (Tel. 06201 / 606-199) oder schicken Sie ihr ein Fax (06201 / 606-184). Aber natürlich können Sie ihr auch schreiben:

VCH-Leserservice, Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim

