

V o r l e s u n g

Ingo-Peter Lorenz

O r g a n o m e t a l l c h e m i e

v o n

Ü b e r g a n g s m e t a l l e n

**Komplexchemie
von Übergangsmetallen
mit organischen und anorganischen
 σ -Donor- bzw. σ , π -Donor- π -Akzeptor-Liganden
und Mechanismen der Homogen-Katalyse**

Vorwort

Das vorliegende Textbuch basiert auf meiner Vorlesung „Metallorganische Chemie von Übergangsmetallen“ für fortgeschrittene Studierende der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen und an der Ludwig-Maximilians-Universität München (seit 1993). Es beinhaltet die Komplexchemie von Übergangsmetallen mit *organischen σ -Donor- bzw. σ , π -Donor- π -Akzeptor-Liganden*, aber auch die von verwandten *anorganischen σ -Donor- π -Akzeptor-Liganden*, die häufig als Co-Liganden auftreten. Als Vorlage diente mein 1990 im Attempto-Verlag, Tübingen, erschienenes Textbuch gleichen Titels. Aus meiner Sicht erleichtert es die Gestaltung der Vorlesung für den Vortragenden, aber auch die Akzeptanz der anwesenden Studierenden. Besonderer Wert wurde deshalb auf die einheitliche und übersichtliche graphische Gestaltung von Text, Tabellen und Bildern gelegt.

Inhaltlich wurde eine *gesunde* Mischung aus unverzichtbarem Basiswissen und sorgfältig ausgewählten hochaktuellen Forschungsergebnissen angestrebt. Im Mittelpunkt stehen die *Synthesen, Reaktionen, Strukturen und Bindungsverhältnisse* der jeweiligen Komplextypen sowie *strukturelle und mechanistische Modellvorstellungen*. Es werden aber auch die Ergebnisse *spektroskopischer Methoden* sowie *präparative und industrielle Anwendungen* in der *Organischen Synthese* bzw. *Homogenen Katalyse* behandelt. Das nachstehende detaillierte Inhaltsverzeichnis bietet einen kurzen Themenüberblick. Eine Übersicht einschlägiger Monographien und wichtiger Fachjournale beschließt den Text.

Trotz guten Willens des Verfassers sind Druckfehler oder Unstimmigkeiten nicht zu vermeiden. Sachliche Hinweise, Einwände, Diskussionsbeiträge oder Verbesserungsvorschläge werden gerne entgegengenommen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Allgemeine Grundlagen, Elektronenzahl und Molekülgestalt	0
1.1 Einführung, Historische Entwicklung und Bedeutung	1
1.2 Einige M–C-Verbindungen von Hauptgruppenelementen	8
1.3 Edelgasregel (18-e-Regel)	11
1.3.1 Hinweis auf Besonderheiten	12
1.3.2 Ausnahmen von der 18e-Regel	12
1.3.3 Sog. “magic numbers” für Cluster	14
1.4 Wade-Regeln (für Cluster)	14
1.4.1 Elektronenbilanz und Clustertyp bei HGE	15
1.4.2 Elektronenbilanz und Cluster bei ÜM	16
1.5 Isolobal-Analogie	17
1.5.1 Struktureller Zusammenhang – Ableitung	17
1.5.2 Grenzoritalbereiche im Td- und Oh-Fall – Fragmentbildung	21
2. Organische σ-Donor-Liganden (1e-Donoren)	31
2.1 Einteilung, Vergleich, Beispiele und Strukturen	31
2.1.1 Hinweis auf Besonderheiten	31
2.1.2 Bindungstypen von σ -Komplexen	34
2.2 Darstellung von M–C-Bindungen Anionische Alkylierung, Kationische Alkylierung, Hydrometallierung, Carben-Insertion, Nukleophiler Angriff, Oxidative Addition, Spezialfall CH-Aktivierung, CO-Insertion, Eliminierungsreaktion	38
2.3 Reaktivität von M–C- σ -Bindungen β -Eliminierung, Insertionsreaktion (SO ₂ -Insertion), M–C-Spaltungsreaktionen	43
3. Organische σ-Donor-π-Akzeptor-Liganden (2e/3e-Donoren)	46
3.1 Carben-Komplexe	46
3.1.1 Darstellung von ÜM–Carben-Komplexen	48
3.1.2 Struktur und Bindungsverhältnisse	48

3.1.3	Reaktivität von Carben-Komplexen	49
3.2	Carbin-Komplexe	51
3.2.1	Darstellung von $\ddot{U}M$ -Carbin-Komplexen	51
3.2.2	Struktur- und Bindungsverhältnisse	52
3.2.3	Reaktivität von Carbin-Komplexen	53
4.	Anorganische σ-Donor-π-Akzeptor-Liganden	55
4.1	Metallcarbonyle und Derivate	56
4.1.1	Freies Kohlenmonoxid	56
4.1.2	Kohlenmonoxid als Ligand	57
4.1.3	Eigenschaften und Strukturen von $\ddot{U}M$ -Carbonylen	58
4.1.4	IR-Spektren von Metallcarbonylen	63
4.1.5	Darstellung von $\ddot{U}M$ -Carbonylen Direkte und Reduktive Carbonylierung, Kondensation	65
4.1.6	Reaktionen von $\ddot{U}M$ -Carbonylen Substitution, Reduktion (Basenreaktion), Addition, Oxidation, Disproportionierung, Insertion	66
4.2	Metallcarbonyl-Anionen (Carbonylmetallate)	70
4.2.1	Eigenschaften und Strukturen	70
4.2.2	Darstellung der Metallate	73
4.2.3	Reaktionen der Carbonylmetallate	73
4.3	$\ddot{U}M$ -Carbonyl-Kationen	75
4.4	Hydridometallcarbonyle	76
4.4.1	Eigenschaften und Strukturen	76
4.4.2	Darstellung der Hydrido-Komplexe Dihydrido- und Dihydrogen-Komplexe	77
4.4.3	Reaktionen der Hydrido-Komplexe	78
4.5	Halogenometallcarbonyle = Metallcarbonylhalogenide	80
4.5.1	Eigenschaften und Strukturen	80
4.5.2	Darstellung der Carbonylhalogenide	81
4.5.3	Reaktionen der Carbonylhalogenide	82
4.6	Chalkogenocarbonyl-Komplexe	82

4.7	Cyano-Komplexe	84
4.8	Isonitril-Komplexe	85
4.9	Nitrosyl-Komplexe	86
4.9.1	Strukturen und Bindungsverhältnisse	86
4.9.2	Darstellung von Nitrosyl-Komplexen	88
4.10	Trifluorphosphan-Komplexe (Tolman-Winkel)	89
4.11	Distickstoff-Komplexe η^1 -N ₂ bzw. η^2 -N ₂ -Bindung, bioanorganischer Bezug	90
4.12	Disauerstoff-Komplexe η^1 -O ₂ bzw. η^2 -O ₂ -Bindung, bioanorganischer Bezug	92
4.13	Schwefeldioxid- und -monoxid-Komplexe η^1 -, η^2 - u. μ_2 -SO ₂ -Bindung (2e), η^1 - μ_2 - u. μ_3 -SO-Bindung (2e u. 4e) bioanorganischer Bezug	93
5.	Organische σ,π-Donator-π-Akzeptor-Liganden	96
5.1	Alken-Komplexe (2e-Donoren)	96
5.1.1	Übersicht und Strukturen	97
5.1.2	Darstellung von Alken-Komplexen	98
5.1.3	Bindungsverhältnisse	99
5.1.4	Heteroalken-Komplexe	100
5.2	Alkin-Komplexe (2e und 4e-Donoren)	101
5.2.1	Übersicht, Strukturen und Bindungsverhältnisse	101
5.2.2	Darstellung von Alkin-Komplexen	102
5.2.3	Heteroalkin-Komplexe	102
5.3	Alkenyl-Komplexe (3e-Donoren)	103
5.3.1	Allyl-Komplexe Darstellung, Bindungsverhältnisse, dynamisches Verhalten	103
5.3.2	Cyclopropenyl-Komplexe Darstellung, Bindungsverhältnisse	106
5.4	Dien-Komplexe (4e-Donoren)	107
5.4.1	Butadien-Komplexe Strukturen und Bindungsverhältnisse	107
5.4.2	Cyclobutadien-Komplexe	110

	Darstellung, Strukturen und Bindungsverhältnisse	
5.5	Dienyl-Komplexe (5e-Donoren)	112
5.5.1	Metallocene = Binäre Cyclopentadienyl-ÜM-Komplexe Entdeckung, Strukturen, Eigenschaften, Bindung, Besonderheiten, Darstellung, Reaktionen	112
5.5.2	Cyclopentadienyl-Metall-Carbonyle Übersicht, Strukturen, Darstellung, Reaktionen, Besonderheiten	117
5.5.3	Cyclopentadienyl-Metall-Nitrosyle	123
5.5.4	Cyclopentadienyl-Metall-Hydride	124
5.5.5	Cyclopentadienyl-Metall-Halogenide	125
5.5.6	Cyclopentadienyl-Metall- π -Perimeter-Komplexe	127
5.6	Trien-Komplexe (6e-Donoren, η^6 -Aromaten-Komplexe)	128
5.6.1	Strukturen und Bindungsverhältnisse	129
5.6.2	Darstellung von binären und ternären η^6 -Aren-Komplexen	132
5.6.3	Reaktionen von η^6 -Aren-Komplexen:	133
5.7	Trienyl-Komplexe (7e-Donoren, η^7 -Tropyl-Ligand)	134
5.8	Tetraen-Komplexe (8e-Donoren, η^8 -Cyclooctatetraen, COT)	136
5.8.1	Strukturen, Ligandenfunktionen, Besonderheiten	136
5.8.2	Bindungsverhältnisse in η^8 -COT-Komplexen	140
5.8.3	Darstellung und Reaktivität von COT-Komplexen	142
5.9	ÜM- π -Komplexe von Heterocyclen	143
5.9.1	Heterocyclische 4e-Donoren	143
	η^4 -1,3-Diphosphet-Komplexe ($P_2C_2R_2$ als Ligand)	143
	η^5 -Tetraphosphacyclobutadien-Komplexe (P_4 -Ligand)	144
	η^5 -Borol-Komplexe (Borol-Dianion $[C_4H_4BR]^{2-}$ als Ligand)	144
	η^2 -Thiadiborolen-Komplexe ($[C_2B_2R_4S]^{2-}$ als Ligand)	144
	Car(ba)boran-Komplexe = Metallocar(ba)borane	144
5.9.2	Heterocyclische 5e-Donoren	145
	Boratabenzol-Komplexe ($[C_5BH_6]^-$ als Ligand)	145
	Pyrrollyl-Komplexe ($C_4H_4N^-$ als Ligand)	145
	Pentaphosphacyclopentadienyl-Komplexe (P_5^- als Ligand $\cong C_5H_5^-$)	146

5.9.3	Heterocyclische 6e-Donoren	146
	Thiophen-Komplexe (C ₄ H ₄ S als Ligand)	146
	Pyridin-Komplexe (C ₅ H ₅ N als Ligand)	147
	Hexaphosphabenzol-Komplexe (P ₆ als Ligand)	147
	Borazin-Komplexe (B ₃ N ₃ H ₆ als Ligand)	147
6.	ÜM-Komplexe in der organischen Synthese bzw. Katalyse	148
6.1	Einleitung und Grundlagen	148
6.2	Oxo-Synthese = Hydroformylierung von Alkenen	150
6.2.1	Cobalt-Katalyse	151
6.2.2	Rhodium-Katalyse	151
6.3	Isomerisierungsreaktionen	152
6.3.1	Valenz- oder Skelettisomerisierung	152
6.3.2	Isomerisierung von Alkenen	152
	η^1 - bzw. η^3 -Allyl-Komplexe als Intermediate	
6.4	Arylierung bzw. Vinylierung von Alkenen	155
	Heck-Reaktion	
6.5	Alken-Polymerisation (Ziegler-Natta)	156
	Cossee/Arman- bzw. Carben-Mechanismus, Metallocen-Basis (MAO)	
6.6	(Cyclo)Oligomerisierung von Alkenen, Alkinen und Dienen	159
6.6.1	Ethen-Oligomerisierung	159
6.6.2	Alkin-Cyclisierungen (Reppe, Bönemann)	159
	COT, Benzol, 2-Pyridin	
6.6.3	Butadien-(Cyclo)Oligomerisierungen (Wilke)	161
	CDT, COD (Ni-Katalyse) bzw. Trienenen, Tetraene (Pd-Katalyse)	
6.6.4	Hydrocyanierung von Butadien	163
6.6.5	Einige ausgewählte ÜM-vermittelte Cyclisierungs-Reaktionen	164
	Vollhardt- u. Pauson-Khand-Reaktion	
6.7	Hydrierung von Alkenen	165
6.7.1	H ₂ -Aktivierung durch oxidative Addition (Wilkinson)	165
	Asymmetrische Hydrierung (L-Dopa)	
6.7.2	Aktivierung durch homolytische Addition	168
6.8	Oxidation von Alkenen	169
6.8.1	Epoxidierung von Alkenen	169

6.8.2 Wacker-Verfahren	170
6.9 Reppe-Carbonylierungen	173
6.10 Homologisierungsreaktionen	173
6.10.1 Ethylenglykol-Synthese (Monsanto)	174
6.10.2 Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure (Monsanto)	174
6.11 Alken-Metathese (Carben-Mechanismus)	175
6.12 Fischer-Tropsch-Synthese (C ₁ -Chemie)	177
6.13 Die wichtigsten katalyserelevanten Reaktionstypen auf einen Blick	178
7. Literatur	180
7.1 Allgemeine Übersicht und Historische Entwicklung	180
7.2 Ausführliche Nachschlagwerke	180
7.3 Allgemeine Lehrbücher	180
7.4 Spezialbücher	180
7.5 Fortschrittsberichte/Übersichten	180

1. Allgemeine Grundlagen, Elektronenzahl und Molekülgestalt

1.1 Einführung, Historische Entwicklung und Bedeutung

Die klassischen Grenzen zwischen anorganischer und organischer Chemie existieren nicht mehr (vgl. Karikatur in Abb. 1).



Abb. 1. Ein Joke zu Beginn.

Publikations-Ausschnitt:

L. – Action of Carbon Monoxide on Nickel

By LUDWIG MOND, Dr. CARL LANGER, and Dr. FRIEDRICH QUINCKK

When a finely-divided nickel, such as is obtained by reducing nickel oxide by hydrogen at about 400° is allowed to cool in a slow current of carbon monoxide, this gas is very readily absorbed as soon as the temperature has descended to about 100° , and if the current of carbon monoxide is continued, or if this gas is replaced by a current of an inert gas (such as carbon dioxide, nitrogen, hydrogen, or even air) a mixture of gases is obtained which contains upwards of 30 per cent of nickel-carbon-oxide.

Organometall-Verbindungen (Metallorganyle, engl. Organometallics) sind durch mehr oder weniger polare direkte Bindungen $M^{\delta+}-C^{\delta-}$ zwischen Metall und Kohlenstoff gekennzeichnet. Unter Einbeziehung einiger Nicht- und Halbmetalle (Hauptgruppenelemente) spricht man daher gerne von "Elementorganischer Chemie" (vgl. Abb. 2).

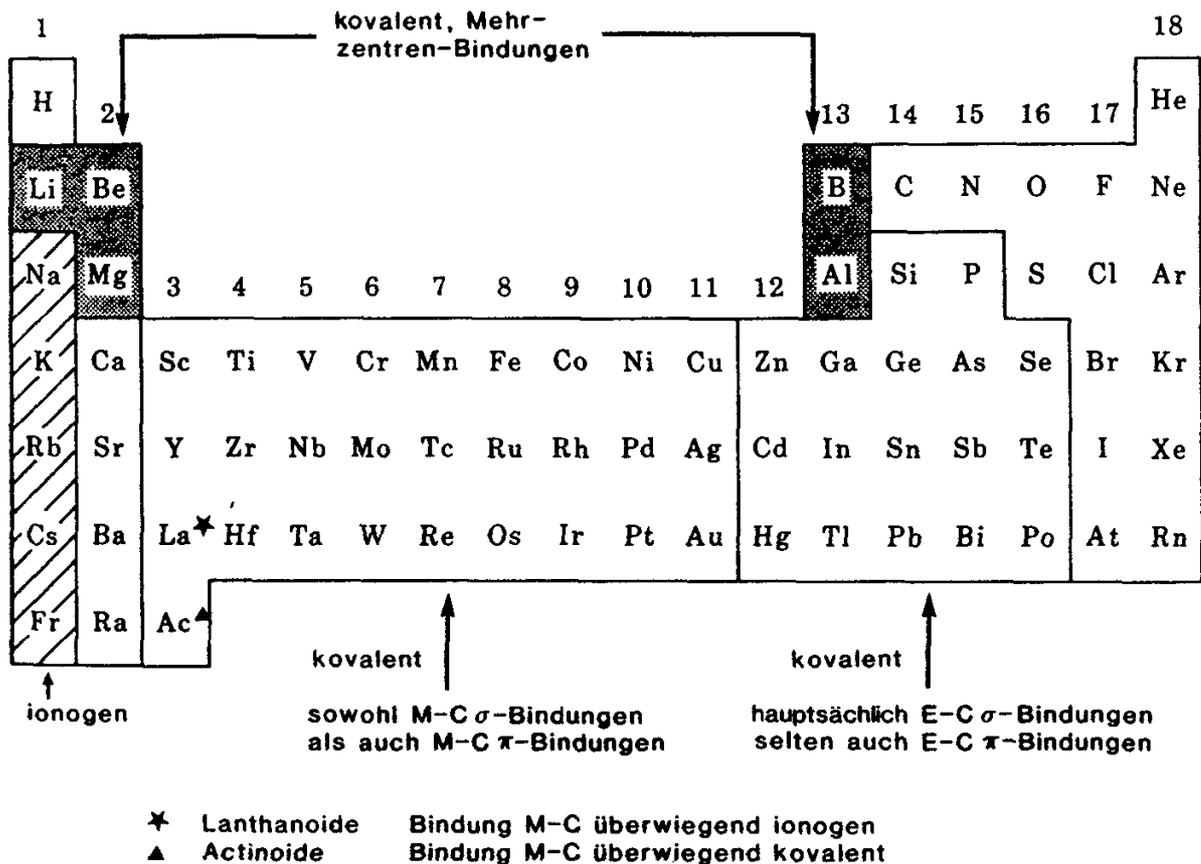


Abb. 2. Einteilung metallorganischer Verbindungen.

Im folgenden werden die wichtigsten Daten (Zahlen, Namen und Komplexe = ZANAKO) in der metallorganischen Chemie chronologisch aufgeführt:

1760 Die Wiege der metallorganischen Chemie ist eine Pariser Militärapotheke.

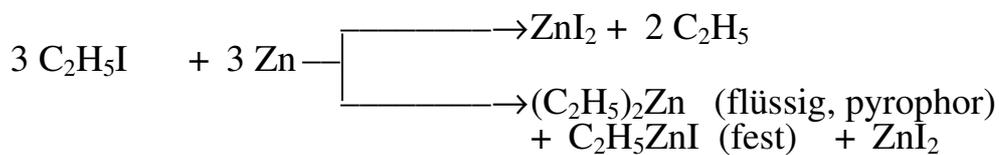
Dort arbeitet CADET an unsichtbaren Tinten aus Co-Salzlösungen und verwendet dabei auch Co-Mineralien, die As_2O_3 enthalten.

$As_2O_3 + 4 CH_3COOK \longrightarrow$ "CADET'sche Flüssigkeit" enthält u.a. Kakodyloxid $[(CH_3)_2As]_2O$ (κακώδης = stinkend), erste metallorganische Verbindung.

1827 ZEISE'sches Salz $\text{Na}[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]$, erster π -Olefin-Komplex (nicht erkannt).

1840 R.W. BUNSEN bearbeitet Kakodylverbindungen weiter unter dem Namen "Alkarsin". Die Schwäche der As-As-Bindung in Molekülen des Typs $\text{R}_2\text{As}-\text{AsR}_2$ führte zu zahlreichen Derivaten, u.a. $(\text{CH}_3)_2\text{AsCN}$, dessen Geschmack (!) von BUNSEN geprüft wurde.

1849 E. FRANKLAND (BUNSEN-Schüler in Marburg) versucht ein "Äthylradikal" herzustellen (auch das Kakodyl hielt man für ein Radikal).



FRANKLAND beherrscht bereits in bewundernswerter Weise die Handhabung luftempfindlicher Substanzen.

1852 FRANKLAND: Darstellung der wichtigen Hg-Alkyle.

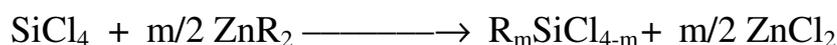


ferner: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$, $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ (1860). In der Folgezeit Synthese zahlreicher weiterer Hauptgruppenmetallorganyle durch Alkyl-Übertragung mittels R_2Hg oder R_2Zn .

FRANKLAND führt das Konzept der Valenz ein ("combining power") und prägt den Begriff "metallorganisch".

1852 C.J. LÖWIG und M.E. SCHWEIZER stellen in Zürich aus Na/Pb-Legierung und Ethyliodid erstmals $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ (später Antiklopfmittel) dar. Auf ähnliche Weise gewinnen sie auch $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}$.

1863 C. FRIEDEL und J.M. CRAFTS stellen Organochlorsilane dar.



1868 M.P. SCHÜTZENBERGER erhält $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$, den ersten Carbonylmetall-Komplex.

1871 D.I. MENDELEJEV benützt bereits metallorganische Verbindungen in der Diskussion seines Periodensystems.

Bekannt:	vorausgesagt:	gefunden:
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	Eka-Si(C_2H_5) ₄	$\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ C. WINKLER, 1887
$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	$d = 0.96, K_p = 160^\circ$	$d = 0.99, K_p = 163.5^\circ$

1890 L. MOND: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ als erstes binäres Metallcarbonyl, Anwendung in der Ni-Raffination: MOND ist der Gründer des Konzerns ICI (Imperial Chemical Industries) und ein bedeutender Kunstsammler und Mäzen.

1901 L.F.S. KIPPING stellt $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ her, vermutet hochmolekulare Natur dieses Materials und nennt es "Diphenyl Silicone".

1909 W.J. POPE: Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$, erstes Übergangsmetall- σ -Organyl.

1909 P. EHRLICH, Begründer der Chemotherapie (Nobelpreis 1908), setzt Salvarsan zur Bekämpfung von Syphilis ein.

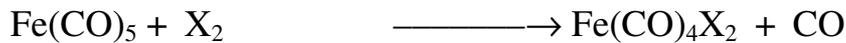
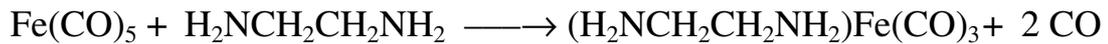
1917 W. SCHLENK: Li-Alkyle durch Transalkylierung



1919 F. HEIN synthetisiert aus CrCl_3 und PhMgBr „Polyphenylchromverbindungen“, nach heutiger Kenntnis Sandwich-Komplexe des Typs $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$.

1922 T. MIDGLEY und T.A. BOYD: Verwendung von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ als Benzinadditiv.

1928 W. HIEBER: Entwicklung der Chemie der Metallcarbonyle.



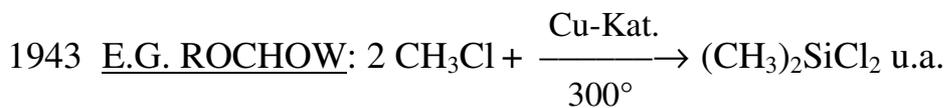
1930 K. ZIEGLER fördert den praktischen Einsatz von Li-Organyle durch Ausarbeitung eines einfacheren Syntheseverfahrens:



1931 W. HIEBER: $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ als erster Hydrido-Komplex.

1938 O. ROELEN entdeckt die Hydroformylierung von Alkenen (Oxo-Prozess) auf Co-Basis.

1939 W. REPPE: Beginn der Arbeiten zur Übergangsmetallkatalyse der Reaktion von Acetylenen (Benzol, COT).



Diese "Direktsynthese" von Organochlorsilanen ermöglichte erst die Erzeugung und Anwendung von Siliconen im großen Maßstab. Vorarbeiten von R. MÜLLER (Radebeul bei Dresden) wurden durch den 2. Weltkrieg unterbrochen.

1951 P. PAUSON (GB) und S.A. MILLER (USA): Darstellung von Ferrocen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, erster "Sandwich-Komplex".

1953 G. WITTIG entdeckt die nach ihm benannte Reaktion von P-Yliden mit Carbonylverbindungen (Nobelpreis 1979).

1955 E.O. FISCHER: Gezielte Darstellung von Bis(benzol)chrom, $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$.

1955 K. ZIEGLER, G. NATTA: Polyolefine aus Ethylen bzw. Propylen im Niederdruckverfahren mit dem Mischkatalysator $\text{ÜM-Halogenid/AlR}_3$.

- 1956 H.C. BROWN: Hydroborierung von Alkenen (Nobelpreis 1979).
- 1959 J. SMIDT, W. HAFNER: Darstellung von $[(C_3H_5)PdCl]_2$, Eröffnung des Gebietes der π -Allyl-ÜM-Komplexe.
- 1959 R. CRIEGEE: Stabilisierung von Cyclobutadien durch Komplexbildung in $[(C_4Me_4)NiCl_2]_2$ nach einer Prognose von LONGUET-HIGGINS und ORGEL (1956).
- 1960 M. F. HAWTHORNE: Carborane.
- 1961 L. VASKA: $(PPh_3)_2Ir(CO)Cl$ bindet reversibel O_2 .
- 1963 Nobelpreis an K. ZIEGLER und G. NATTA.
- 1964 E.O. FISCHER: $(CO)_5W=C(OMe)Me$, erster Carben-Komplex.
- 1965 G. WILKINSON, R.S. COFFEY: $(PPh_3)_3RhCl$ wirkt homogenkatalytisch in der Hydrierung von Alkenen.
- 1968 A. STREITWIESER: Darstellung von sog. Uranocen, $U(C_8H_8)_2$.
- 1969 P.L. TIMMS: Synthese von Organo-Übergangsmetallkomplexen durch Metallatom-Ligand-Cokondensation.
- 1970 G. WILKINSON: Kinetisch inerte Übergangsmetallorganyle durch Blockierung der β -Eliminierung.
- 1972 H. WERNER: $[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$, erster Mehrfachdecker-Sandwichkomplex.
- 1973 E.O. FISCHER: $I(CO)_4Cr(CR)$, erster Carbin-Komplex.
- 1973 Nobelpreis an E.O. FISCHER und G. WILKINSON.
- 1976 Nobelpreis an W.N. LIPSCOMB: Theoretische und experimentelle Klärung der Struktur- und Bindungsverhältnisse von Boranen.

- 1979 Nobelpreis an H.C. BROWN und G. WITTIG: Anwendung von Organoboranen bzw. Methylenphosphoranen in der organischen Synthese.
- 1981 R. WEST: $(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Si}_2$, erste stabile Verbindung mit $\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$ -Doppelbindung.
- 1981 Nobelpreis an R. HOFFMANN (mit K. FUKUI): Semiempirische MO-Konzepte zur einheitlichen Betrachtung anorganischer, organischer und metallorganischer Moleküle, Isolobal-Analogien.
- 1983 R.G. BERGMAN, W.A.G. GRAHAM: Intermolekulare Reaktionen von Übergangsmetallorganen mit Alkanen ("C-H-Aktivierung").
- 1983 Nobelpreis an H. TAUBE: Reaktionsmechanismen in anorganischer Chemie (Elektronenübertragungs-Reaktionen).
- 1987 Nobelpreis an J.M. LEHN (mit D.J. RAM und C.J. PETERSEN): Makromolekulare Chemie (Komplexchemie), Molekulare Erkennung.
- 1991 Nobelpreis an R.R. ERNST: NMR-Spektroskopie.
- 1994 Nobelpreis an G.A. OLAL: Supersäuren (magic acids), Carbokationen.
- 1996 Nobelpreis an H.W. KROTO (mit R.E. SMALLEY): C_{60} , Fullerene (sphärische C-Modifikationen).
- 2000 Nobelpreis an A.G. MACDIARMID, A.J. HEEGER, H. SHIRAKAWA: PA ($\text{Ti}(\text{OR})_4$ -Kat), PANI usw., org. Halbleiter.
- 2001 Nobelpreis an S. KNOWLESS, K.B. SHARPLESS, R. NOYORI: Enantioselektive Katalyse, Hydrierung (L-Dopa), Epoxidierung.

Ausgewählte wichtige Entdeckungen (Verbindungen und Methoden) und Entwicklungen (Industrie-Prozesse) in der metallorganischen Chemie sind in der folgenden Abb. 3 veranschaulicht:

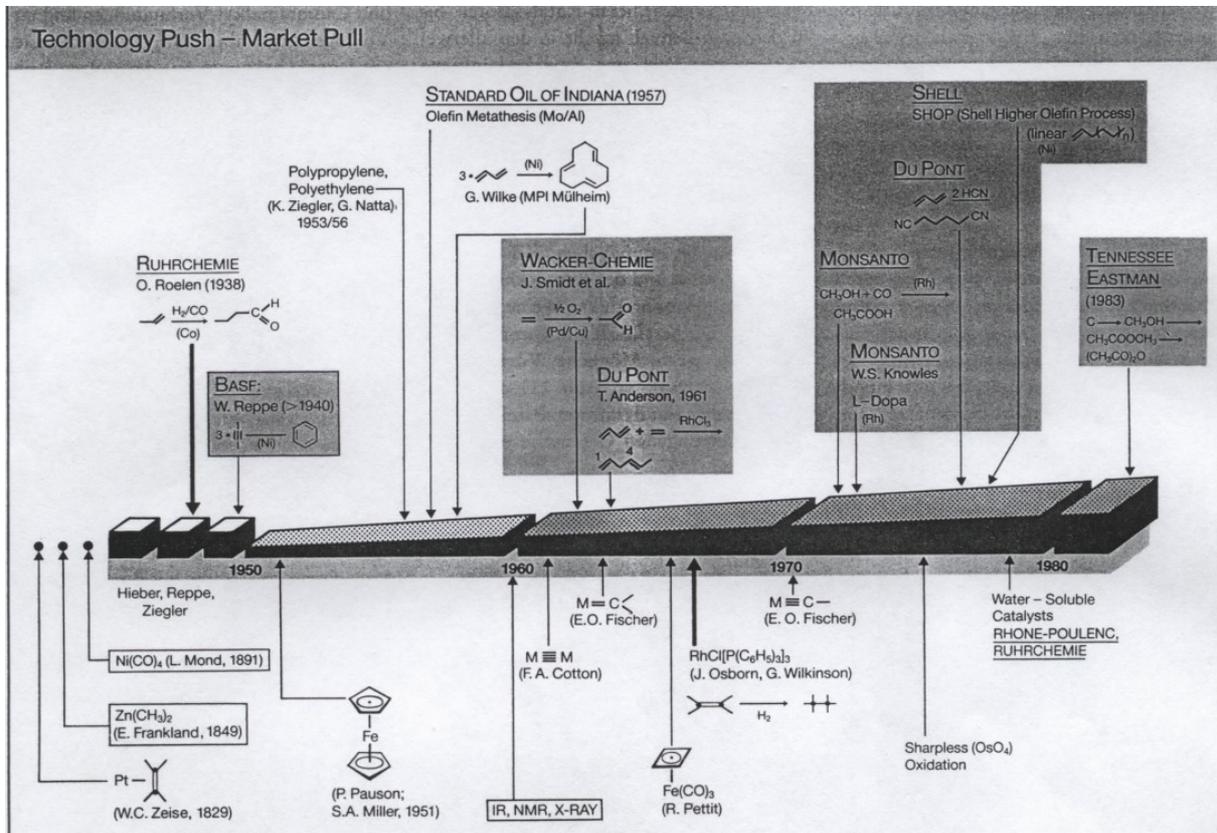
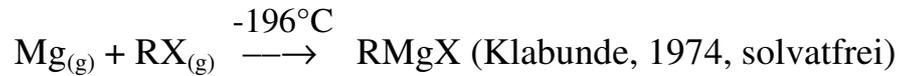
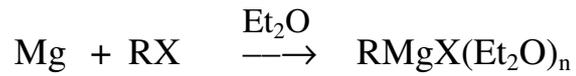


Abb. 3. Wichtige Entdeckungen und Entwicklungen im Bereich der Metallorganischen Chemie.

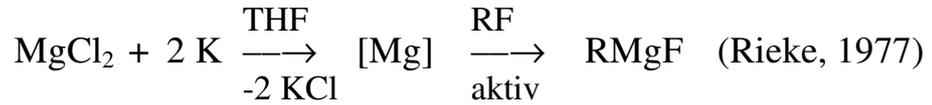
1.2 Einige M–C-Verbindungen von Hauptgruppenelementen

- (LiMe)₄: tetramer, kovalent, kubisch raumzentriert von [LiCH₃]₄⁻
- (NaMe)₄: Einheiten (Li₄-Td mit 4 μ₃-CH₃, Cuban-Typ)
- M⁺Me⁻: (M = K, Rb, Cs), isoliert, ionogen im NiAs-Gittertyp
- (BeMe₂)_n: polymer, 2e3c-Bindung (Elektronenmangel), wie SiS₂-Strukturtyp.
- Be(C₅H₅)₂ Beryllocen: ping-pong-
slipped- } sandwich

RMgX: Grignard

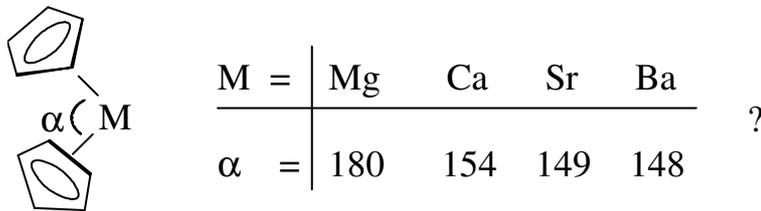


Co-Kondensation

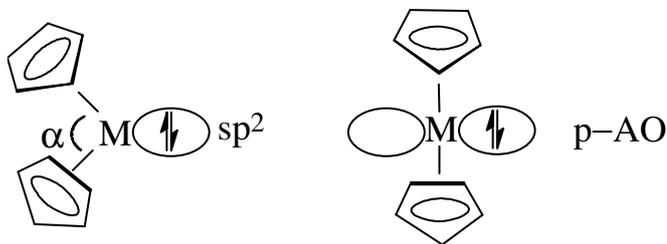


M-Organyle von Ca, Sr, Ba: wenig bekannt

Besonderheit: MCp_2^+ $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$



vgl. IV. HG: MCp_2^{R} (M = Si, Ge, Sn, Pb)



M = Si: $\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ $\alpha = 155$ u. 180°

M = Sn: $\text{Sn}(\text{C}_5\text{R}_5)_2$:

R =	H	Me	Ph
$\alpha =$	125°	144°	180°

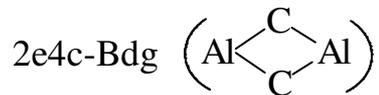
AlR_3 gas: monomer; in Lösung dimer

(vgl. B_2H_6 ; 2e3c-Bindung)

R = Et: Ziegler-Natta-Alken-Polymerisation

höchst luftempfindlich, explosiv!

vgl. Al_2R_6 und Al_2Cl_6
 $d(\text{Al}-\text{Al}) = 260 \text{ pm}$ $d(\text{Al}-\text{Al}) = 340 \text{ pm}$
 $2 \times 2e3c\text{-Bdg. (Al}\cdots\text{Al-WW)}$ $4 \times 2e2c\text{-Bdg.}$
 bzw. $2e2c\text{-Bdg. (Al-Al)}$



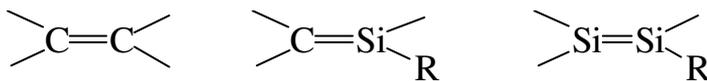
MR_2 (M = Zn, Cd, Hg) giftig!

IV. HG: MCp_2 und $\text{M}(\text{C}_5\text{R}_5)_2$ (dito!)

MR_4 (TMS!, NMR-Standard)

MR_2 (Carbenanaloga)

Silikone (Bautenschutz)



R = ^tBu, Mesityl, Supermesityl: kinetische Stabilisierung

⇒ Grobe Einteilung (HGM–C-Bindungen)

- Bindungscharakter
(ionisch, kovalent, e-Mangel)
- Gruppenzugehörigkeit überwiegt

⇒ Metallorganische Chemie von ÜM (Einteilung)

- Bindungstyp (σ -bzw. π -Bindungen)
- Liganden (Zahl der Elektronen, die der Ligand zur Verfügung stellt)
- Vorteilhaft: neutrale Spezies (M u. Ligand)

⇒ ÜM sind Sozialstation für Liganden

- Eigenschaften/Bedingungen
- Technik (org. Chemie unter erschwerten Bedingungen (O_2 , N_2 , Ar))
- Methoden (IR, RA, NMR, MS, ESCA, X-Ray.....)

1.3 Edelgesregel (18-e-Regel)

$$EZ_M + n EZ_{Lig} = 18$$

EZ_{Metall} : Elektronenkonfiguration der Metalle

M	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	2
Σe	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

EZ_{Ligand} : Elektronenzahl des Donoratoms von Liganden

Elektronenzahl pro C-Einheit

Tab. 1. Übersicht von Ligandenfunktionen.

e-Donor	Name	Beispiele
1	-yl	Alkyl, Aryl, Acyl bzw. H, Halogeno, SR, NR ₂ , CR ₃ , SiR ₃ , SnR ₃
2	-en	Alken, Carben, Nitren bzw. CO, CN ⁻ , RCN, CNR, NR ₃ , PR ₃
3	-enyl	C ₃ H ₃ ⁺ , C ₃ H ₅ ⁺ bzw. NO, N ₂ R, CR (Carbin), μ_2 -Halogen
4	-dien	C ₄ H ₆ , C ₄ H ₄ ²⁻ , COD, CHD
5	-dienyl	C ₅ H ₅ ⁻ (Cyclopentadienyl), Indenyl
6	-trien	C ₆ H ₆ , C ₇ H ₈
7	-trienyl	C ₇ H ₇ ⁺ (Tropylium)
8	-tetraen	C ₈ H ₈ ²⁻

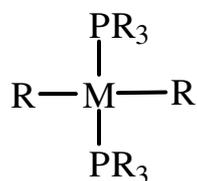
Nomenklatur: η^n -, μ_n - \Rightarrow Erklärung mit Beispielen!

1.3.1 Besonderheiten

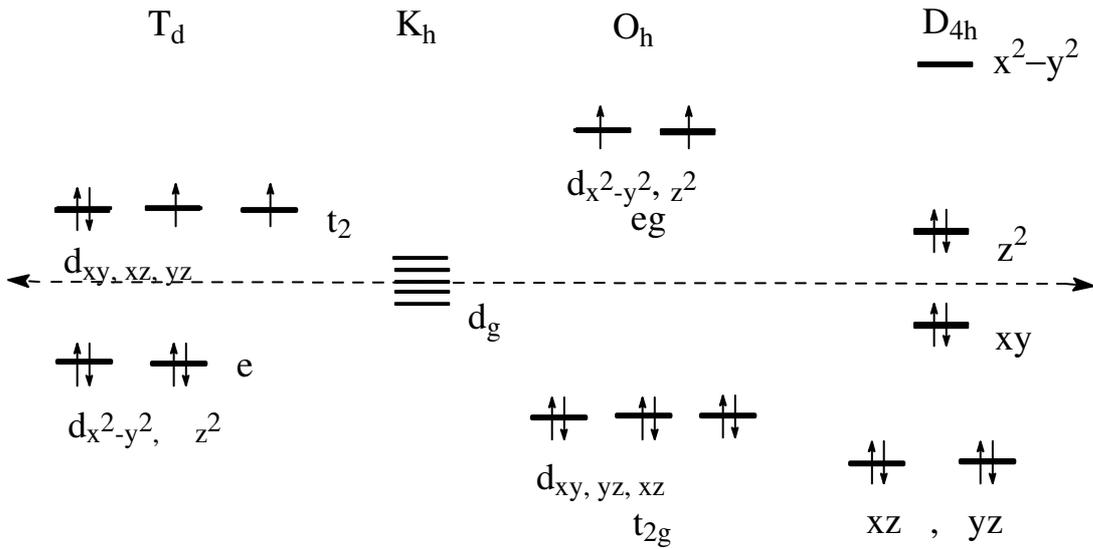
1. Metall-Metall-Bindungen (Dimere)
1e-Donoren, Beispiel $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$
2. Halogeno-Brücken (ebenso SR-, PR_2 - usw.)
3e-Donoren, Beispiel $[(\text{CO})_4\text{MnX}]_2$
3. Strukturvoraussagen möglich
 Cp_2Fe , $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{CO})_2$?
 $\text{C}_7\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$, $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$
 $[(\text{CO})_3\text{FeSR}]_2$

1.3.2 Ausnahmen von der 18e-Regel

- 1) $\text{V}(\text{CO})_6$ (eigentlich $[\text{V}(\text{CO})_6]_2$, 17 e
reaktiv, $\text{V}(\text{CO})_5\text{NO}$ stabiler
- 2) Cp_2M (M = Co, Ni) bzw. (M = Ti, V, Cr, Mn)
19e, 20e 14e, 15e, 16e, 17e
- 3) Cp_2MX_2 (M = Ti, Zr) 16e
- 4) $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ Vaska 16e
 $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ 16e
 $(\text{R}_3\text{P})\text{AuX}$ (X = Halogen, Methyl) 14e
Ni CDT 16e
 $\Rightarrow d^8$ - und d^{10} -Systeme (16e-Regel, vgl. Abb. 4)
- 5) ortho-Effekt (sterischer Effekt, vgl. Abb. 5)
in d^8 -Systemen des Typs $\text{trans}-(\text{PR}_3)_2\text{M}(\text{mes})_2$



M = Ni:
R = Alkyl: instabil
R = Aryl: stabil
R = Mesityl: $F_p > 100^\circ\text{C}$



d^8 -Systeme

<p>high-spin Lig. sp^3 $NiCl_4^{2-}$</p>	<p>high-spin sp^3d^2 $Ni(H_2O)_6^{2+}$ $Ni(NH_3)_6^{2+}$</p>	<p>low-spin dsp^2 $Ni^{II}(CN)_4^{2-}$ $Pd^{II}Cl_4^{2-}$ $Pt^{II}Cl_4^{2-}$ $Au^{III}Cl_4^-$</p>
--	---	--

Abb. 4. Orbitalaufspaltung in Ligandenfeldern.

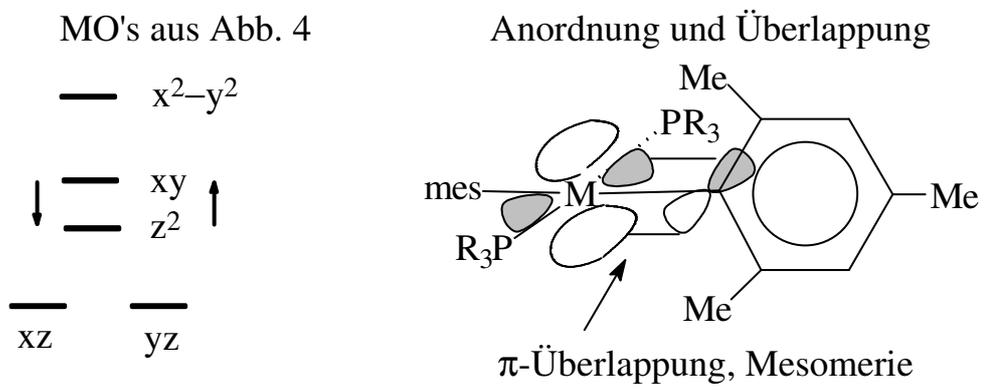
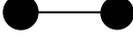
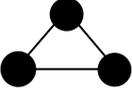
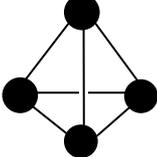
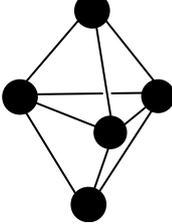
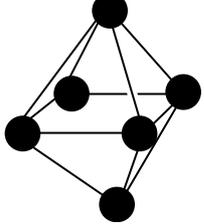


Abb. 5. Illustration des ortho-Effekts.

1.3.3 Sog. “magic numbers” für Cluster

(Erweiterung der 18e-Regel für Cluster, beschränkt gültig)

Typ	1	2	3	4	5	6
VE	18	34	48	60	72	84
Gerüst						
Bei- spiele	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	$\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$	$\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$

Hier viele Ausnahmen (86 VE)

⇒ Wade-Regeln als Folge

1.4 Wade-Regeln (für Cluster)

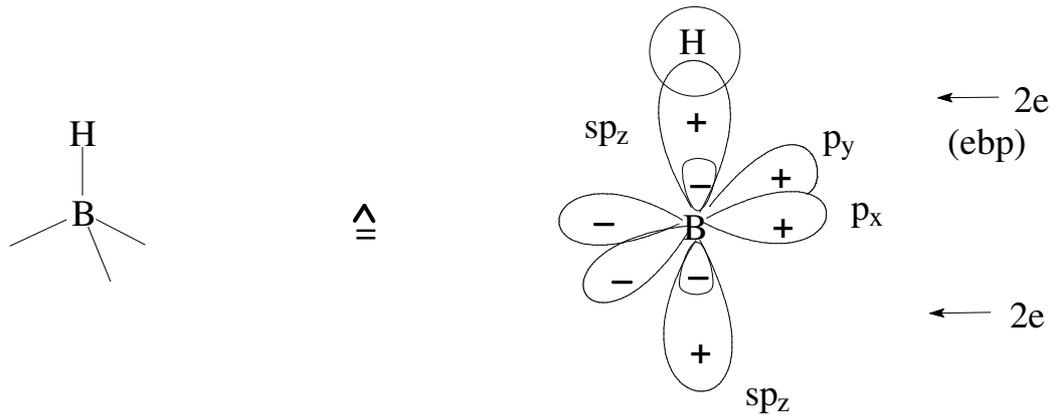
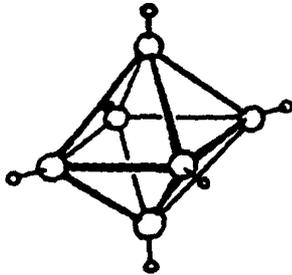
⇒ Lieber Lust auf Cluster als Frust nach Laster !

Typ	Gerüst
closo	n Atome auf n Ecken eines n-Polyeders
nido	n Atome auf n Ecken eines n+1-Polyeders
arachno	n Atome auf n Ecken eines n+2-Polyeders
hypho	n Atome auf n Ecken eines n+3-Polyeders
(mono)capped	n Atome auf n Ecken eines capped n-1-Polyeders
bicapped	n Atome auf n Ecken eines bicapped n-2-Polyeders

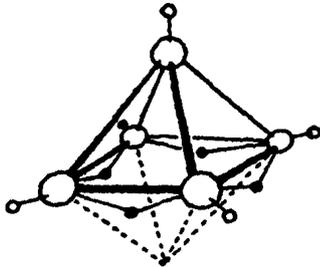
⇒ Polyeder mit n Ecken besitzt n+1 b-MO's

b-MO's	Typ	Geometrie für n Atome
n-1	bicapped	bicapped n-2 Polyeder
n	monocapped	monocapped n-1 Polyeder
n+1	closo	n-Polyeder
n+2	nido	n+1-Polyeder
n+3	arachno	n+2-Polyeder
n+4	hypho	n+3-Polyeder

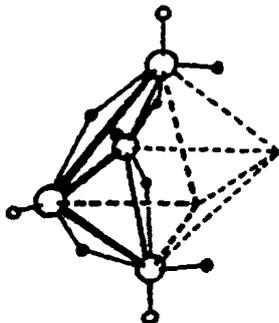
1.4.1 Elektronenbilanz und Clustertyp bei HGE

**Beispiel 1, $B_6H_6^{2-}$:**

$$\begin{aligned} \text{GEZ} &= 6 \times 3 + 6 + 2 = 26 \\ \text{ebp} &= 6 \times 2 = \underline{12} \\ \text{bp} = \text{b-MO's} &= 14:2=7 \\ 7 &= n+1 \text{ b-MO's} \\ &\Rightarrow \text{closo-Typ} \\ &\Rightarrow \text{Oktaeder} \end{aligned}$$

Beispiel 2, B_5H_9 :

$$\begin{aligned} \text{GEZ} &= 5 \times 3 + 9 \times 1 = 24 \\ \text{ebp} &= 5 \times 2 = \underline{10} \\ \text{bp} = \text{b-MO's} &= 14:2=7 \\ 7 &= n+2 \text{ b-MO's} \\ &\Rightarrow \text{nido-Typ (n+1-Polyeder)} \\ &\Rightarrow \text{tetragonale Pyramide} \end{aligned}$$

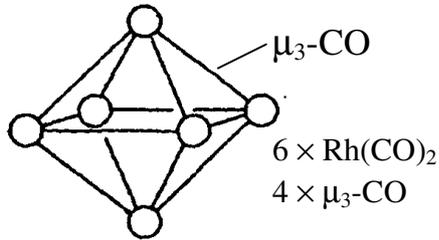
Beispiel 3, B_4H_{10} :

$$\begin{aligned} \text{GEZ} &= 4 \times 3 + 10 = 22 \\ \text{ebp} &= 4 \times 2 = \underline{8} \\ \text{bp} = \text{b-MO's} &= 14:2=7 \\ 7 &= n+3 \text{ b-MO's} \\ &\Rightarrow \text{arachno-Typ (n+2-Polyeder)} \\ &\quad \text{Oh mit 2 Lücken)} \\ &\Rightarrow \text{offenes Tetraeder = butterfly} \\ &\text{vgl.: Bicyclobutan, Si}_4^{6-} \end{aligned}$$

1.4.2 Elektronenbilanz und Cluster bei ÜM

ÜM: $ebp + nbp = 2 + 10 = 12$ VE anstelle von 2 VE bei HGM

Beispiel 1, $Rh_6(CO)_{16}$:



$$GEZ = 6 \times 9 + 16 \times 2 = 86$$

$$ebp + nbp = 6 \times 12 = \underline{72}$$

$$bp = \text{b-MO's} = 14:2=7$$

$$7 = n + 1 \text{ b-MO's}$$

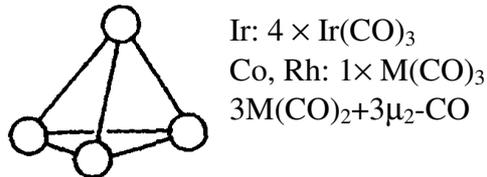
\Rightarrow *closo*-Typ (Oktaeder)

\Rightarrow 6 \times Rh(CO)₂ + 4 \times μ_3 -CO

(Adamantan-, Urotropin-analog)

Beispiel 2, $M_4(CO)_{12}$

(M = Co, Rh, Ir):



$$GEZ = 4 \times 9 + 12 \times 2 = 60$$

$$ebp + nbp = 4 \times 12 = \underline{48}$$

$$bp = \text{b-MO's} = 12:2=6$$

$$6 = n + 2 \text{ b-MO's}$$

\Rightarrow *nido*-Typ (trig. Bipyramide)

\Rightarrow Tetraeder

Beispiel 3, $M_3(CO)_{12}$

(M = Fe, Ru, Os):



Fe: 1 \times Fe(CO)₄ + 2 \times Fe(CO)₃ + 2 μ_2 -CO

Ru, Os: 3 \times M(CO)₄

$$GEZ = 3 \times 8 + 12 \times 2 = 48$$

$$ebp + nbp = 3 \times 12 = \underline{36}$$

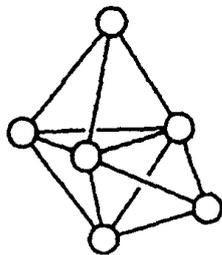
$$bp = \text{b-MO's} = 12:2=6$$

$$6 = n + 3 \text{ MO's}$$

\Rightarrow *arachno*-Typ (trig. Bipyramide)

\Rightarrow trigonale Ebene

Beispiel 4, $Os_6(CO)_{18}$:



$$GEZ = 6 \times 8 + 18 \times 2 = 84$$

$$ebp + nbp = 4 \times 12 = \underline{72}$$

$$bp = \text{Clusterelektronen} = 12:2=6$$

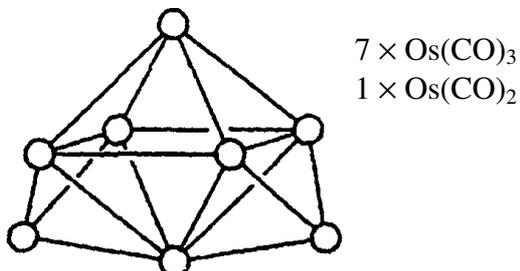
$$6 = n \text{ b-MO's}$$

\Rightarrow *n-1-Polyeder* (capped-Typ)

\Rightarrow monocapped trig. Bipyramide

alternativ: bicapped Tetraeder

Beispiel 5, $Os_8(CO)_{23}$:



$$GEZ = 8 \times 8 + 23 \times 2 = 110$$

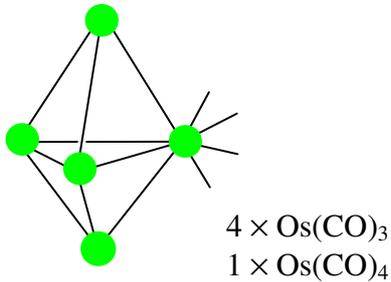
$$ebp + nbp = 8 \times 12 = \underline{96}$$

$$bp = \text{b-MO's} = 14:2=7$$

$$7 = n - 1 \text{ b-MO's}$$

\Rightarrow *n-2-Polyeder* (bicapped-Typ)

\Rightarrow bicapped Oktaeder

Beispiel: Os₅(CO)₁₆

$$\text{GEZ} = 5 \times 8 + 16 \times 2 = 72$$

$$\text{nbp} + \text{ebp} = 5 \times 12 = \underline{62}$$

$$\text{bp} = \text{b-MO's} = 12:2=6$$

$$6 = n+1 \text{ b-MO's}$$

⇒ closo-Typ = trig. Bipyramide

1.5 Isolobal-Analogie**1.5.1 Struktureller Zusammenhang – Ableitung**

Auf der einen Seite:

organische Verbindungen

anorganische HG-Verbindungen

⇒ Substitution von H, CH₃, CH₂, CH gegen

geeignete Komplexfragmente

führt zu

ähnlichen Strukturen

Auf der anderen Seite (Vergleich):

□ metallorganische Verbindungen

Demonstration an Beispielen: Abb. 6 + 7

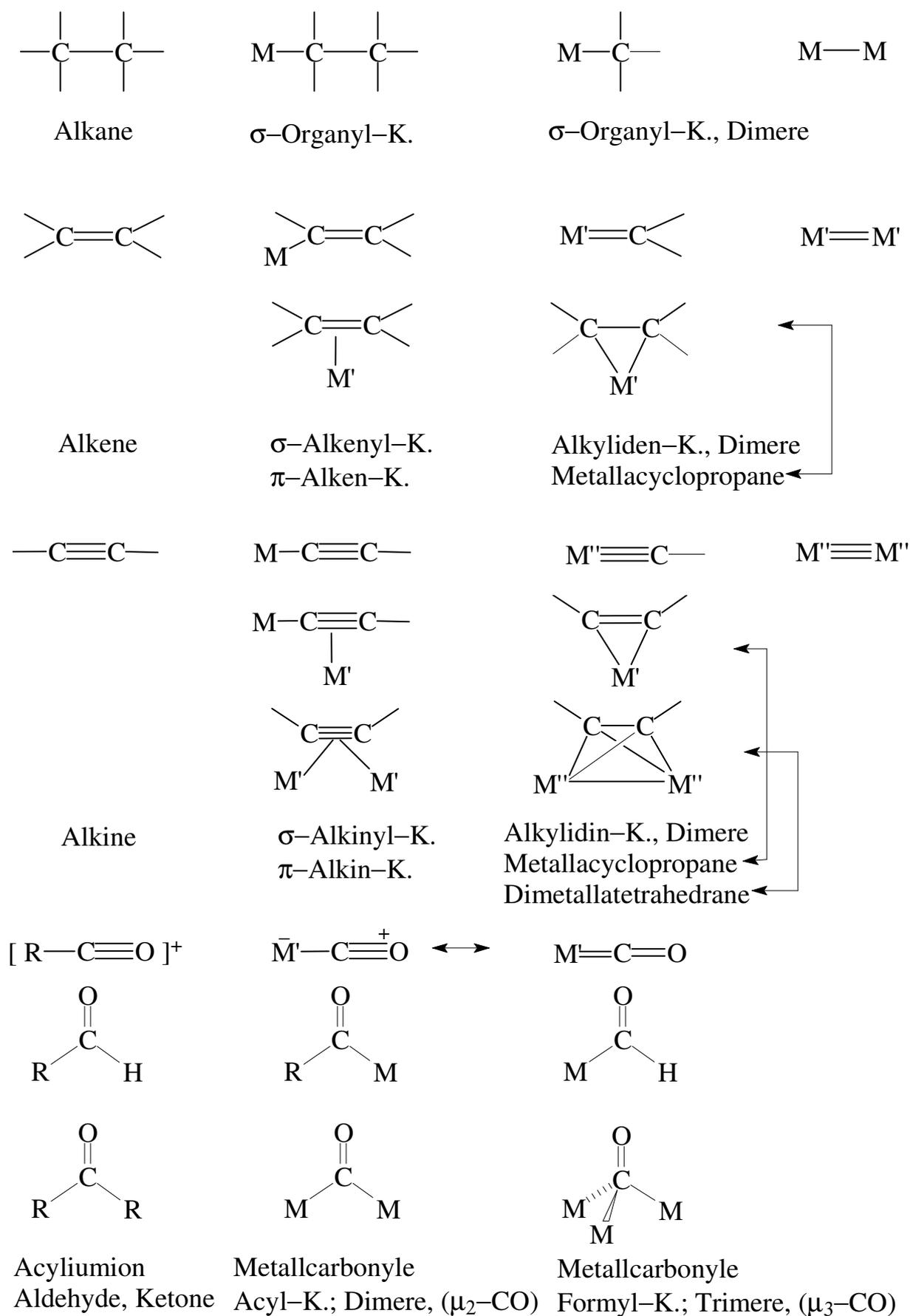
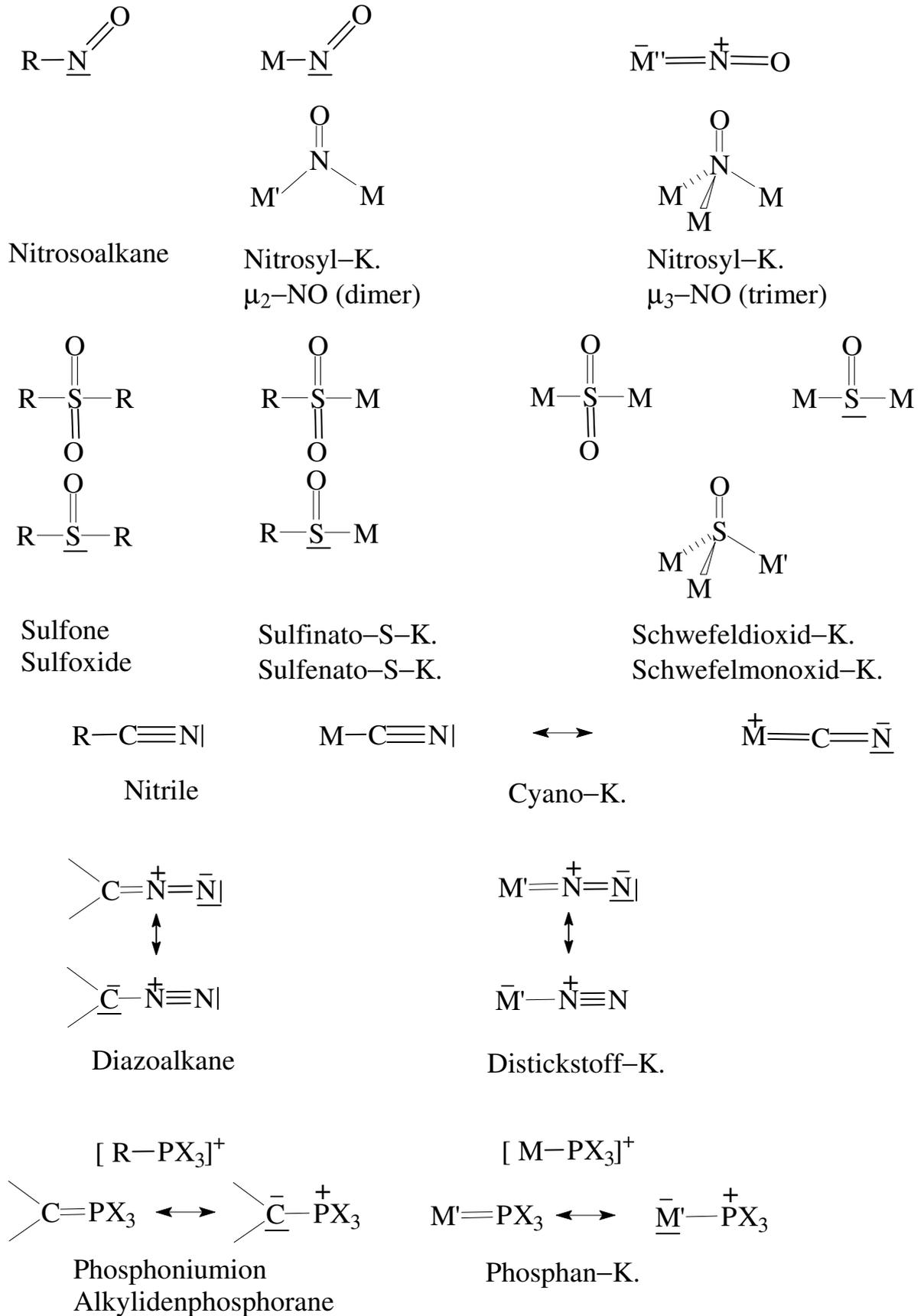
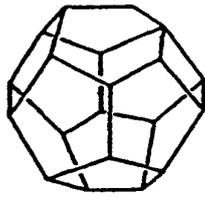


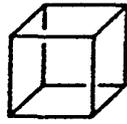
Abb. 6. Substitutionsmuster in (metall)organischer Chemie.



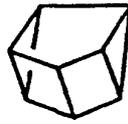
Substitutionsmuster in (metall)organischer Chemie – Fortsetzung von Abb. 6



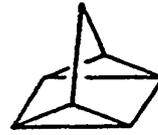
DODEKAHEDRAN



CUBAN



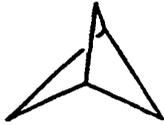
CUNEAN



QUADRICYCLAN



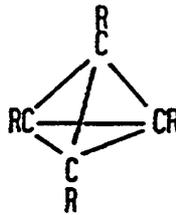
PRISMAN



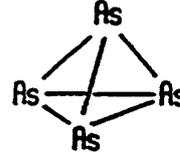
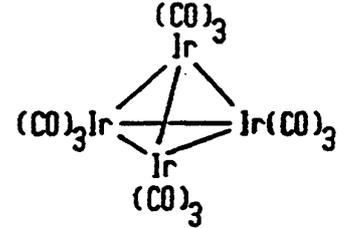
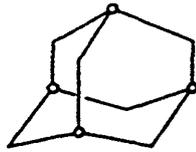
PROPELLAN



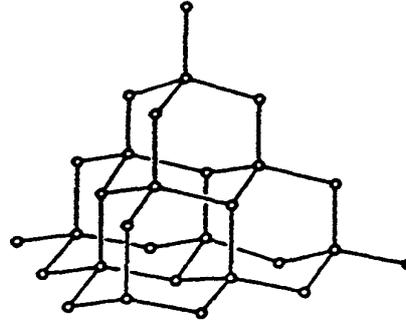
BICYLOBUTAN



TETRAHEDRAN

As₄[(CO)₃Ir]₄

ADAMANTAN



DIAMANT

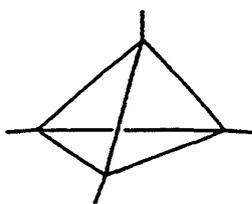
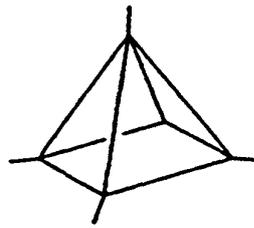
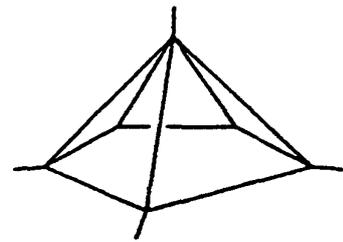
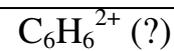
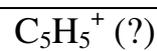
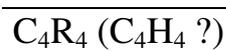
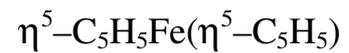
B₄Cl₄, P₄, As₄B₅H₉B₆H₁₀

Abb. 7. Einige Polyeder-Strukturen in der organischen Chemie (mit Rückkopplungs-Effekten aus an- und metallorganischer Chemie).

HG-Elemente (Kohlenstoff): Tetraeder

8-Elektronen-Regel

NG-Elemente (ÜM): Oktaeder

18-Elektronen-Regel

Demonstration: Abb. 8 + 9

MO-Diagramm Td

MO-Diagramm Oh

Grenzorbitalbereiche im Td- und Oh-Fall

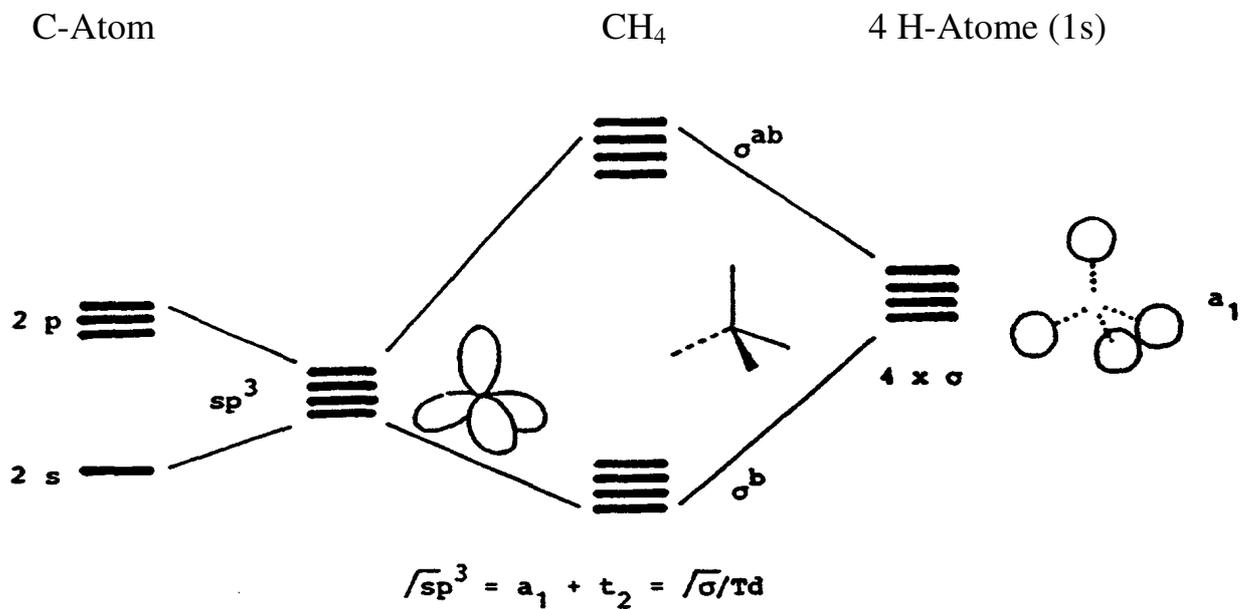


Abb. 8. MO-Diagramm im Td-Fall.

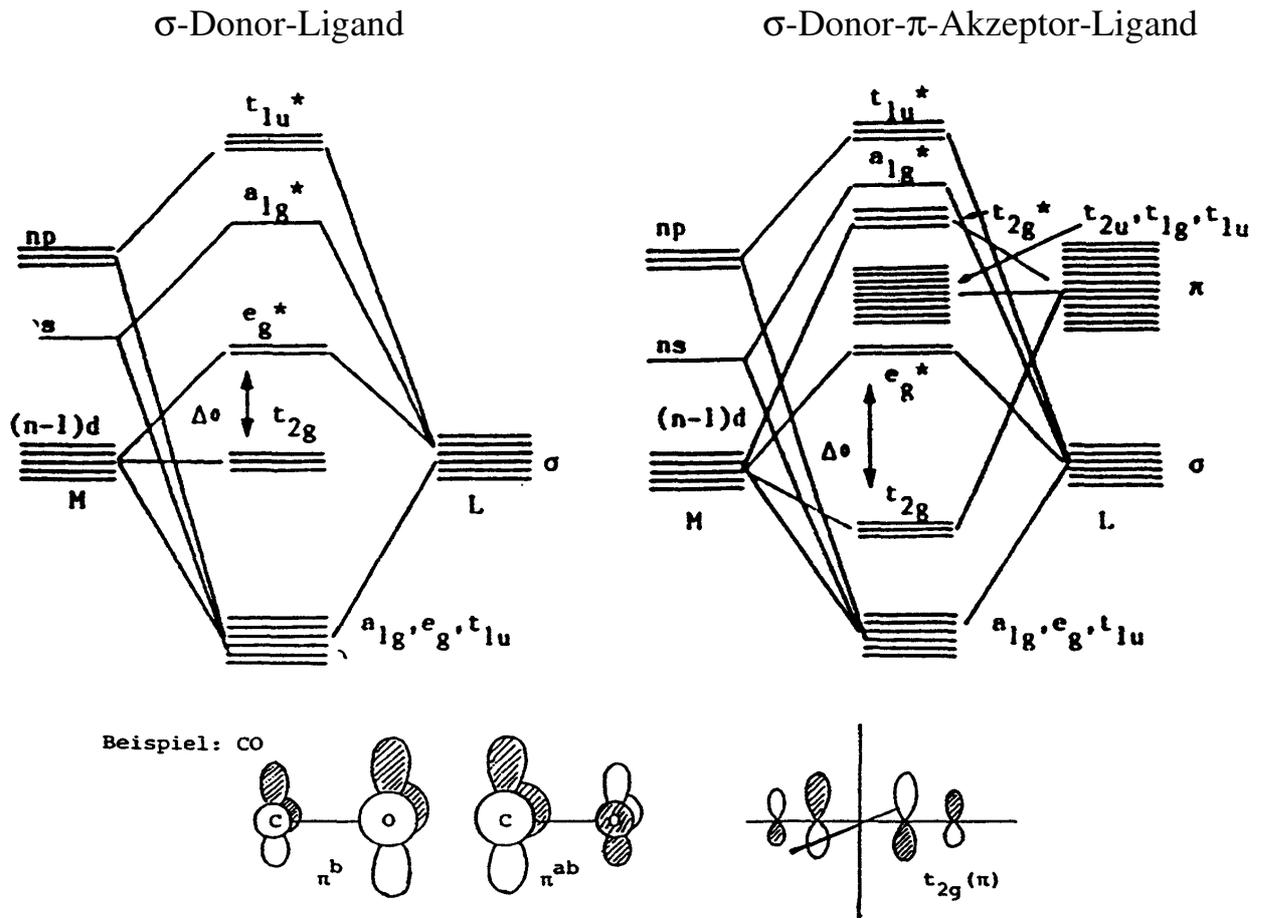
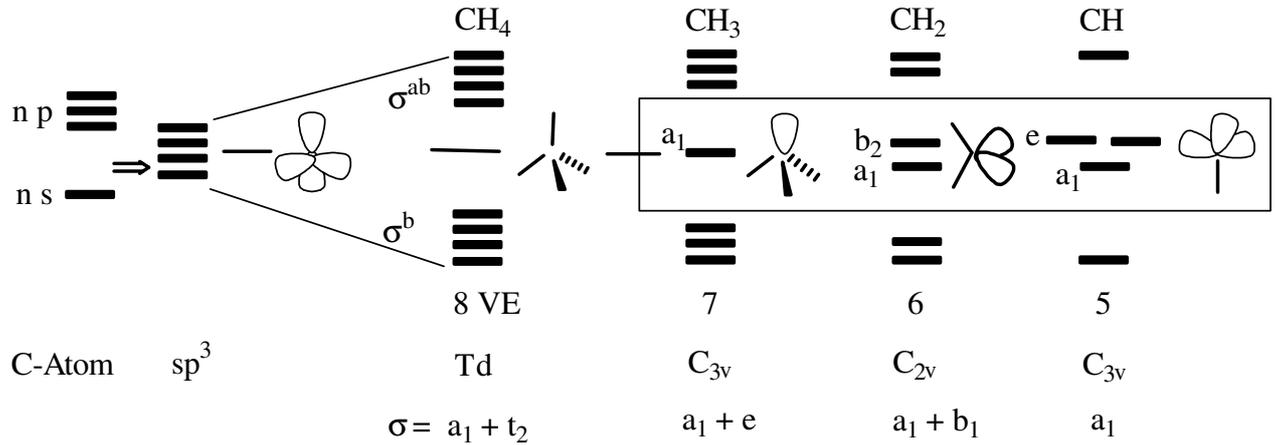


Abb. 9. MO-Diagramme im Oh-Fall.

Fragment-Bildung (Grenzzorbital-Bereich)

Abb. 10

Grenzzorbitale im Td-Fall (CH_4)



Grenzzorbitale im Oh-Fall (ML_6)

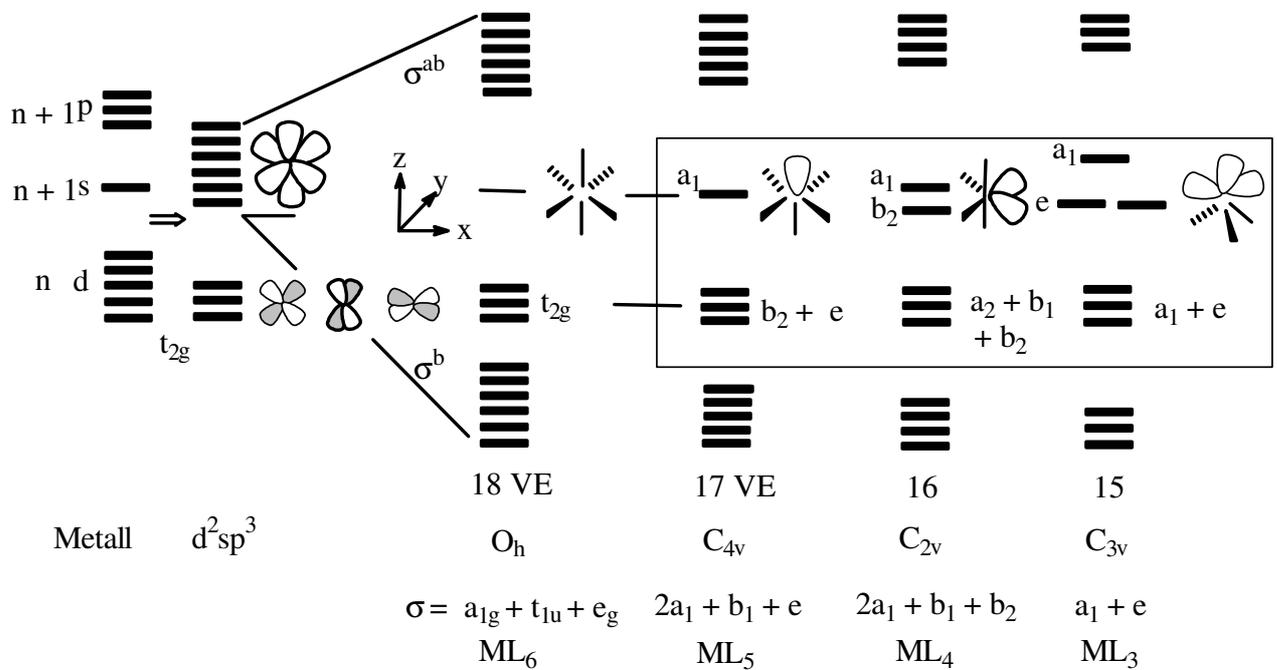
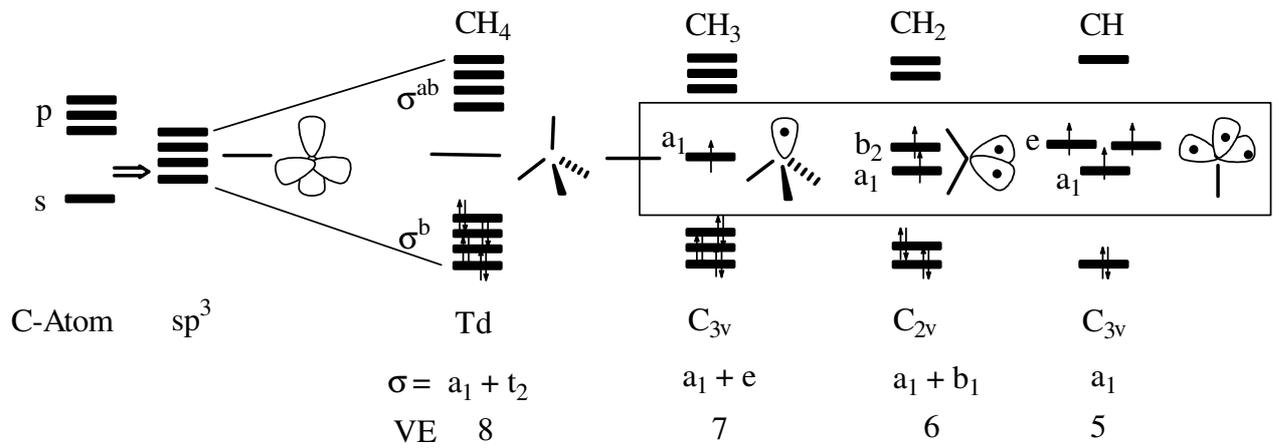


Abb. 10. Grenzzorbitalbereiche bei sukzessiver Fragmentbildung im Td- und Oh-Fall (Isolobal-Analogie).

Grenzzorbitale im Td-Fall (CH₄)



Grenzzorbitale im Oh-Fall (ML₆)

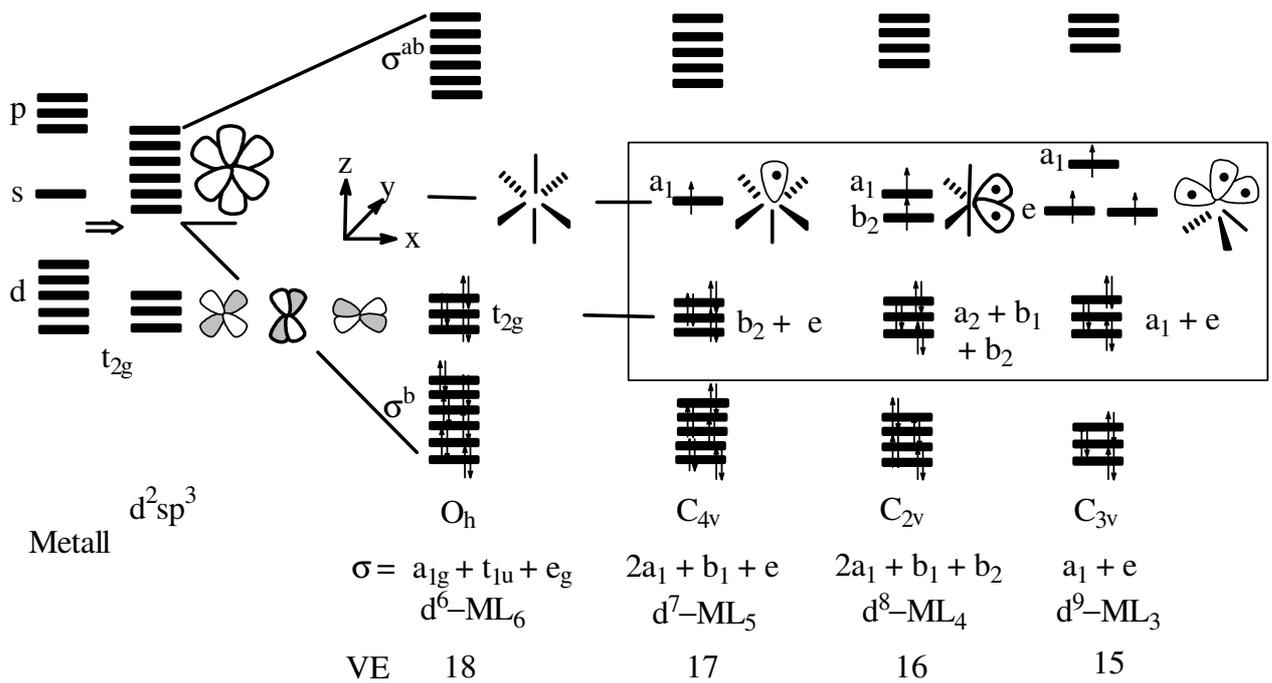


Abb. 10. (Fortsetzung, mit entsprechender Elektronenbesetzung).

Auswirkung auf valenzaktive MO's im HOMO- und LUMO-Bereich (Abb. 11):

Td: CH_n -Gerüst mit $4-n$ -MO's

Oh: ML_n -Gerüst mit $6-n$ -MO's + t_{2g} -AO's (π -MO's)

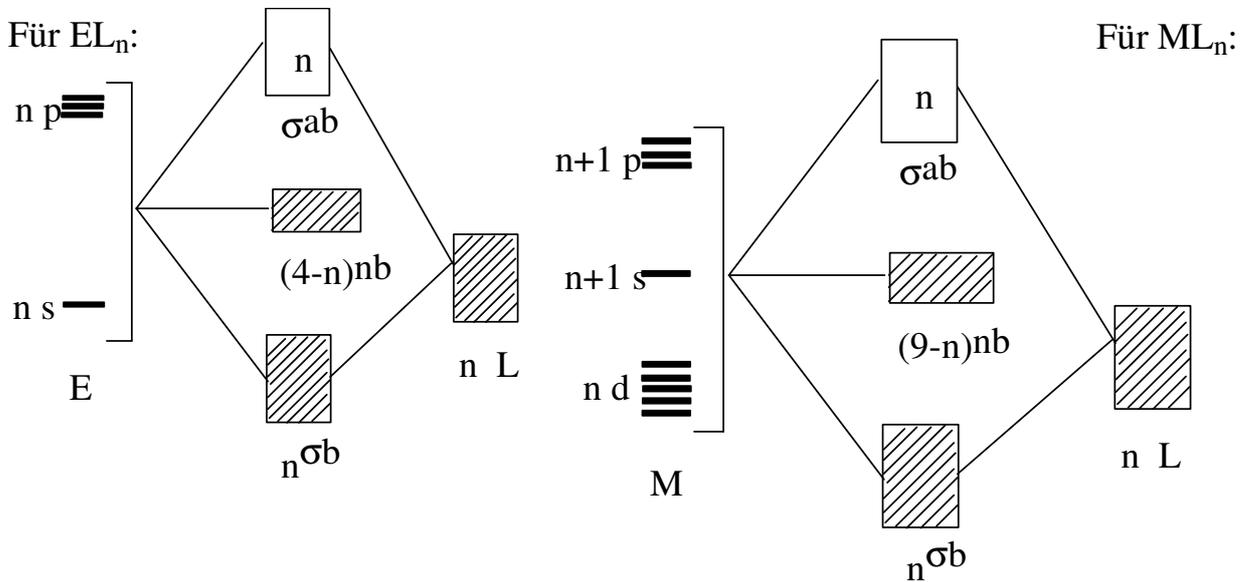


Abb. 11. Isolobal-Analoga aus 8- bzw. 18-VE-Regel.

Definition

a) Molekülfragmente sind isolobal, wenn

Anzahl, Symmetrie, Energie, Gestalt und Elektronenbesetzung
ihrer Grenzorbitale

ähnlich (nicht identisch) sind

isolobal \triangleq gleichlappig: \longleftrightarrow

b) Weitere Entfernung beider axialer Liganden

führt zu neuen Fragmenten (\Rightarrow 16-Elektronen-Regel, Demonstration in
Abb. 12)

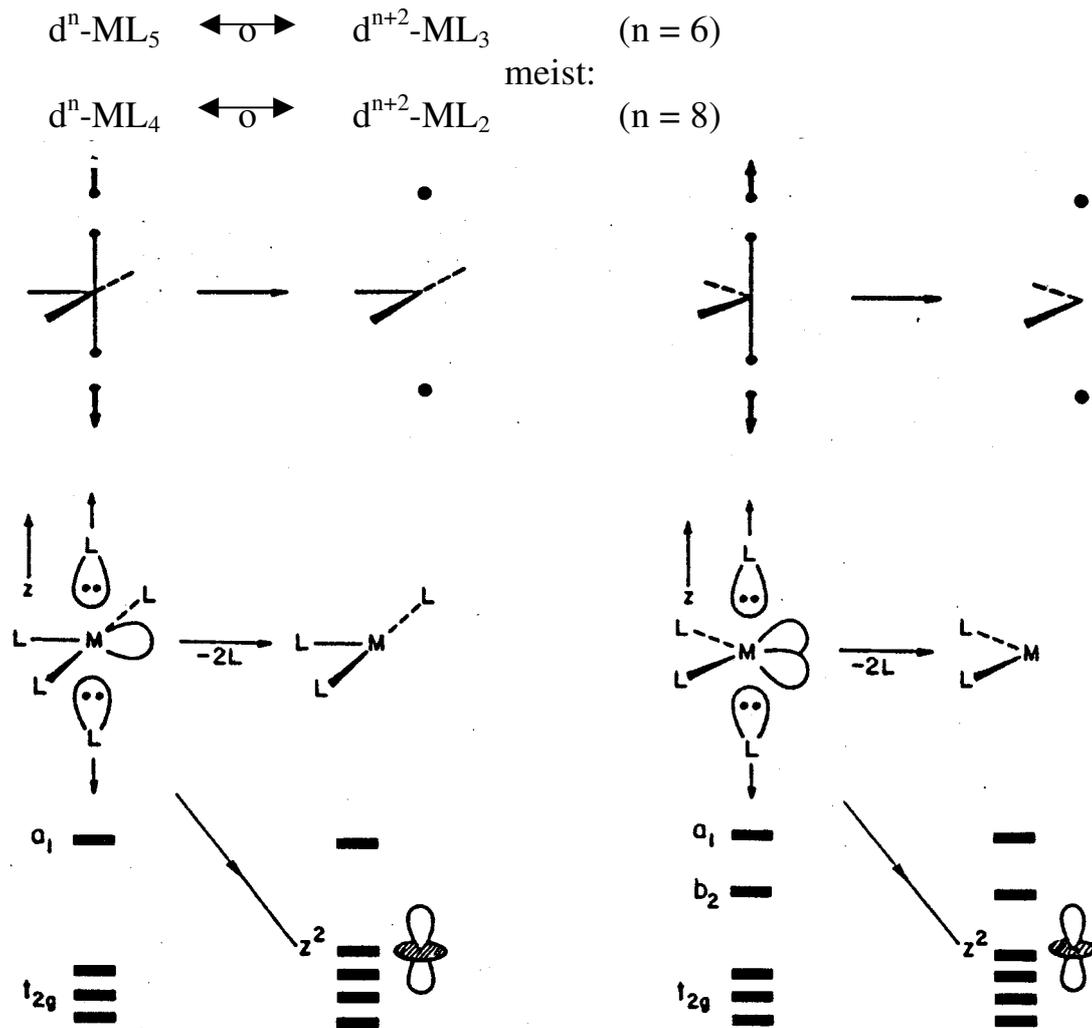


Abb. 12. Folge der Entfernung von axialen Liganden.

Tab. 2: Vergleich von Elektronenzahlen als Fazit

HG-EZ:	8	7	6	5
Beispiele	CH_2	CH_3	CH_2	CH
	NH_3	NH_2	NH	N
	PR_3	PR_2	PR	P
ÜM-EZ:	18	17	16	15
Beispiele	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Mn}(\text{CO})_5$	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	$\text{Co}(\text{CO})_3$
	$\text{CpMn}(\text{CO})_3$	$\text{CpFe}(\text{CO})_2$	CpCoCO	CpNi

Zu Kohlenwasserstoffen isolobale ÜM-Komplexe

Tab. 3. Übersicht der Isolobal-Relationen.

Organisches Fragment		Metallorganisches Fragment mit ursprünglicher KZ (bei 18-Elektronen-Regel)					
VE	KZ = 4	VE/KZ =	9	8	7	6	5
8	CH ₄	18	d ⁰ -ML ₉	d ² -ML ₈	d ⁴ -ML ₇	d ⁶ -ML ₆	d ⁸ -ML ₅
7	CH ₃	17	d ¹ -ML ₈	d ³ -ML ₇	d ⁵ -ML ₆	d ⁷ -ML ₅	d ⁹ -ML ₄
6	CH ₂	16	d ² -ML ₇	d ⁴ -ML ₆	d ⁶ -ML ₅	d ⁸ -ML ₄	d ¹⁰ -ML ₃
5	CH	15	d ³ -ML ₆	d ⁵ -ML ₅	d ⁷ -ML ₄	d ⁹ -ML ₃	–
		VE/KZ =	4	3			
6	CH ₂	14	d ⁸ -ML ₃	d ¹⁰ -ML ₂			
(bei 16-Elektronen-Regel)							

Tab. 4. Zu Alkanen, Alkenen und Alkinen isolobale Komplexe (reale Beispiele).

Alk-	KZ = 8	7	6	5
ane		V(CO) ₆ ! [CpM(CO) ₃] ₂ (M = Cr, Mo, W)	Mn ₂ (CO) ₁₀ [CpFe(CO) ₂] ₂ [CpCr(NO) ₂] ₂	Co ₂ (CO) ₈ [CpNiCO] ₂
ene			Fe ₂ (CO) ₈ ! [CpRhCO] ₂ [CpFeNO] ₂	
ine	[CpM(CO) ₂] ₂ (M = Mo, W)		[(CO) ₃ M] ₄ ! (M = Co, Rh, Ir)	

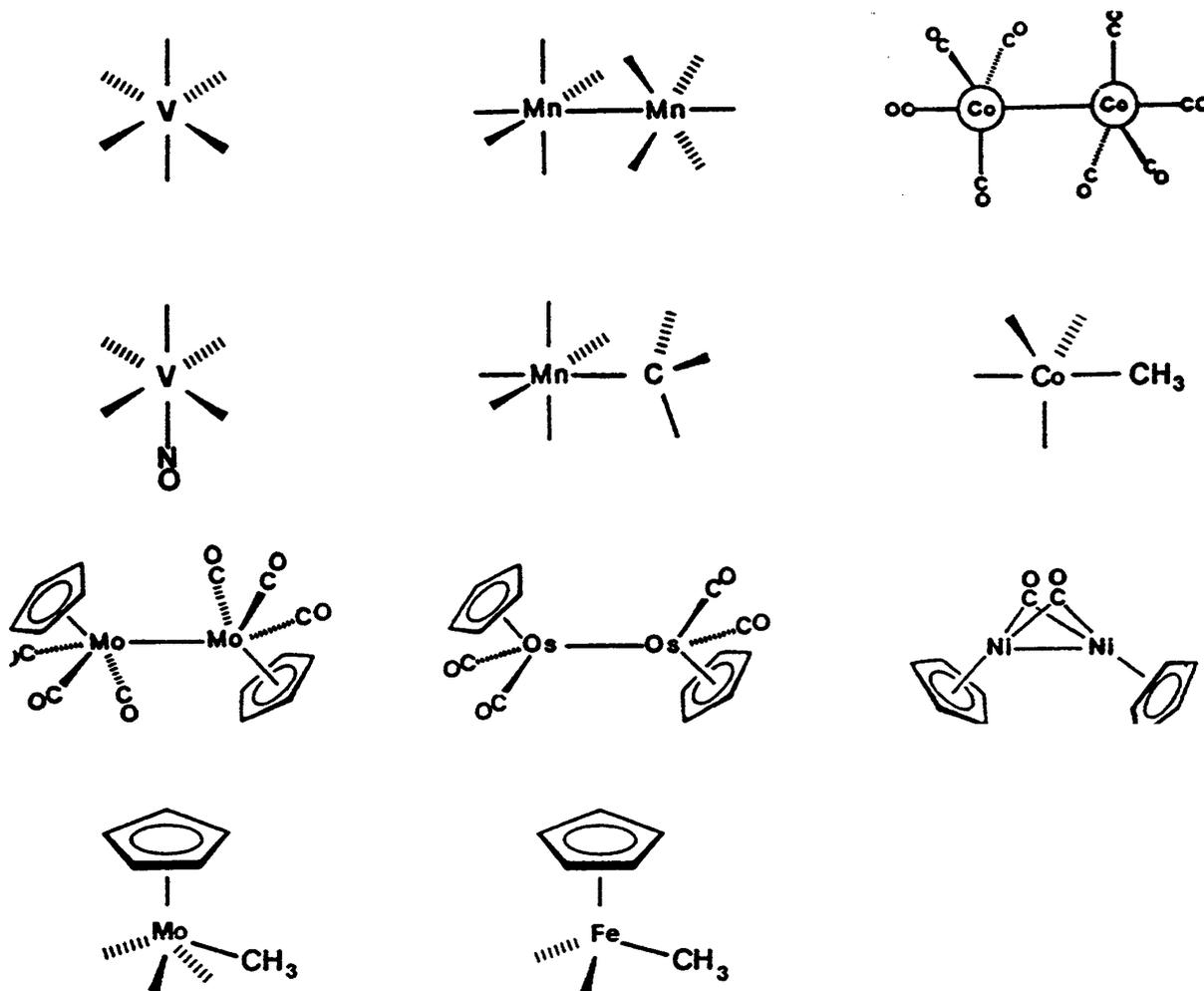


Abb. 13. Strukturen isolobaler Analoga von Alkanen.

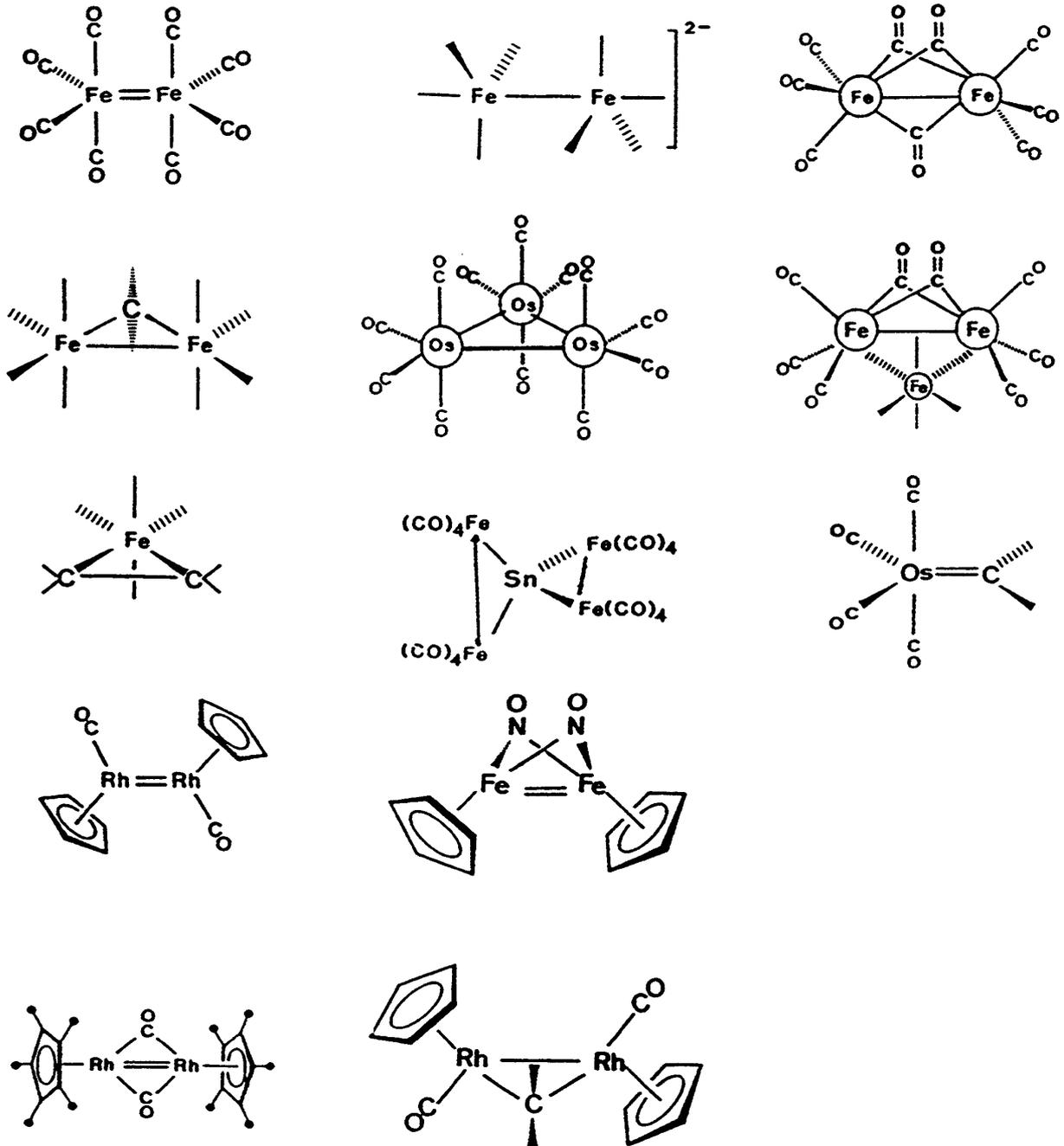


Abb. 14. Strukturen isolobaler Analoga von Alkenen.

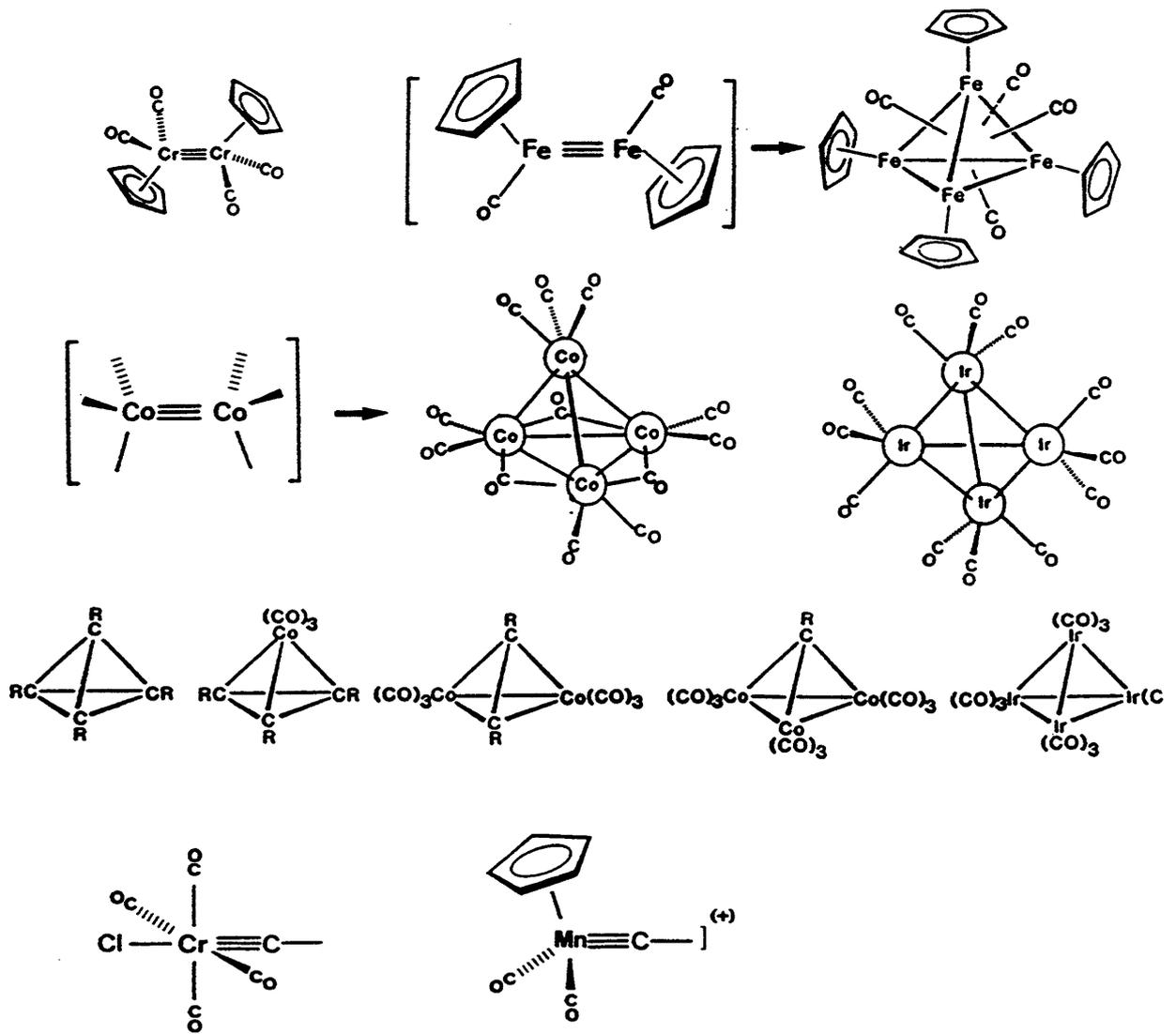


Abb. 15. Strukturen isolobaler Analoga von Alkinen.

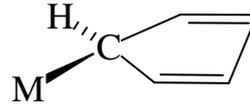
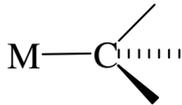
2. Organische σ -Donor-Liganden (1e-Donoren)

(Metallorganische σ -Komplexe von Übergangsmetallen.)

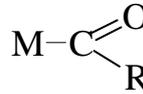
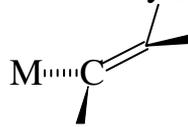
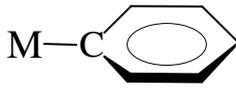
2.1 Einteilung, Vergleich, Beispiele und Strukturen

Einteilung nach Hybridisierungsgrad vom C-Atom:

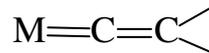
sp^3 : M-Alkyl ; auch M- σ -C₅H₅



sp^2 : M-Aryl, M-Alkenyl, M-Acyl

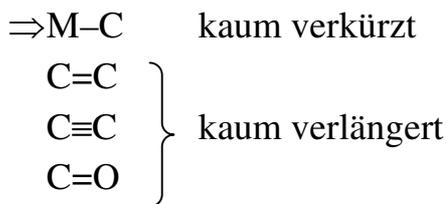


sp : M-Alkynyl ; M-Vinyliden



sp^2 und sp : Systeme mit α -ungesättigtem C-Atom; trotz unbesetzter π^{ab} -MO's vernachlässigbare π -Akzeptorbindung.

Folge:



2.1.1 Besonderheiten:

a) Stabilität: M-Alkyl < M-Aryl (u. übrige)
 sp^3 $sp^2 < (sp)$

Bindungsstärke steigt mit steigendem s-Charakter (u. Mesomerie)

$M-R_H < M-R_F$

$(CO)_4Co-CH_3$ $-30^\circ C/Zers.$, reaktiv, Insertion mögl., Katalyserelevanz!

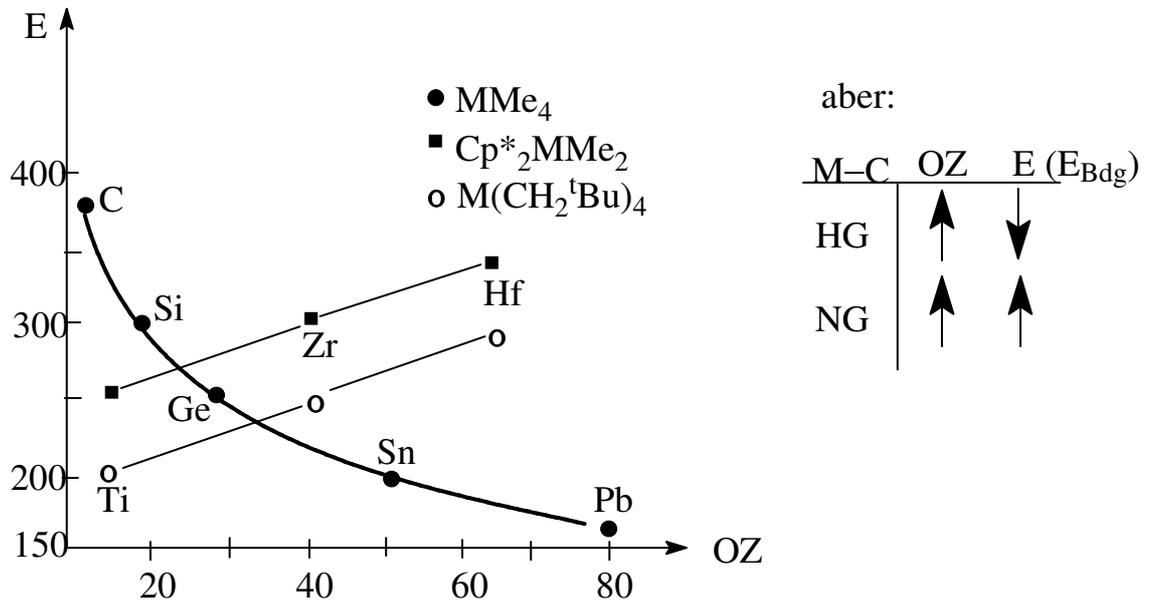
$(CO)_4Co-CF_3$ $91^\circ C/Kp$, passiv, Insertion erschwert

\Rightarrow Höhere Bindungsenergie wegen besserer Überlappung kontrahierter M-Orbitale

\Rightarrow mögliche Doppelbindung $M \Rightarrow C$ (π -Akzeptor bzw. Hyperkonjugation)

b) Thermodynamische Betrachtungen:

$$M-C_{HG} \approx M-C_{NG} : 150-300 \text{ kJ/Mol}$$

Abb. 16. Stabilität von HG- und NG- σ -Organylanen.

⇒ Trend: $\ddot{U}M-C$ -Bindungen sollten eigentlich stabil sein!

Vergleich von Zersetzungstemperaturen

TiMe ₄	PbMe ₄	WMe ₆
> -50°C	> 200°C	stabil
(Kp: 110°C)		

c) Kinetische Betrachtungen:

Gründe für unterschiedliche Stabilität:

- andere Zersetzungsmechanismen
- Verfügbarkeit von freien AO's

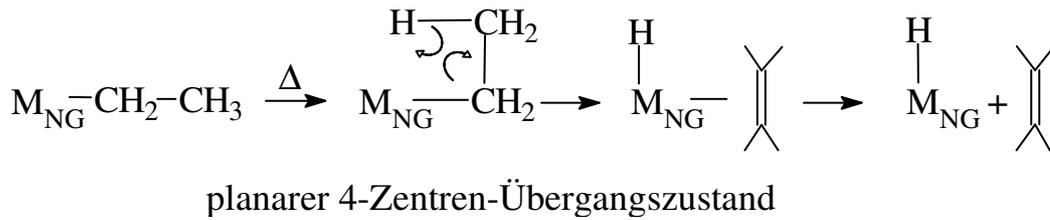
HG: keine freien AO's ⇒ Homolyse

NG: freie d-AO's ⇒ β -Eliminierung

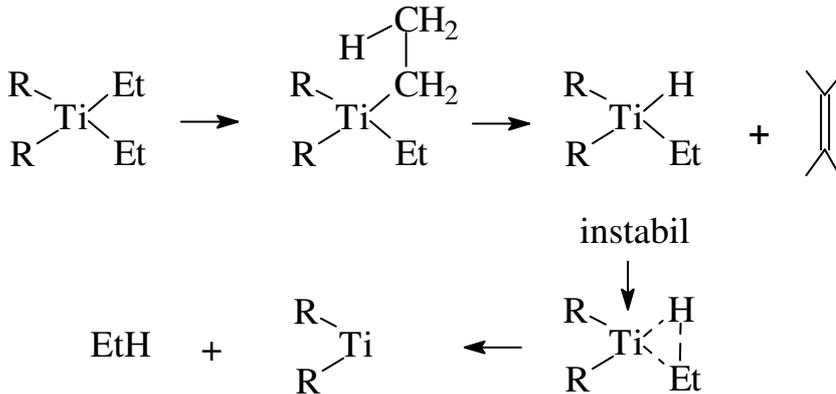
HG: Homolyse: Spaltung in Radikale



NG: β -Eliminierung: (Hydrid-Wanderung, Katalyse-Relevanz!)

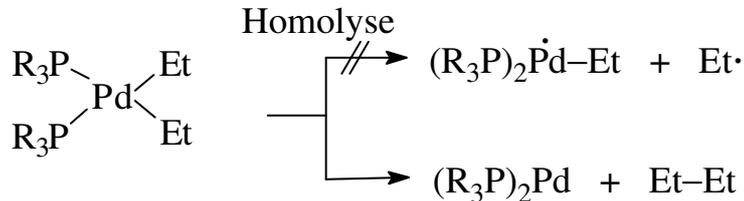


Beispiel:



Reduktive Eliminierung (Katalyserelevanz, C-C-Verknüpfung)

Sie ist favorisiert bei Dialkylen:



tetragonal

planar

Red. Elimin. (keine β -Eliminierung)

- cis-Stellung
- „concerted process“

d) Erhöhung der Stabilität

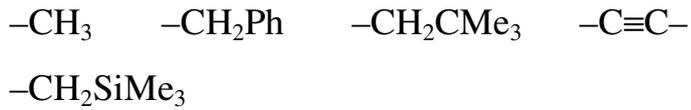
- Chelat – als Co-Liganden

TiMe₄: -50°C bzw. dmpe TiMe₄: RT (dmpe = Me₂PCH₂CH₂PMe₂)

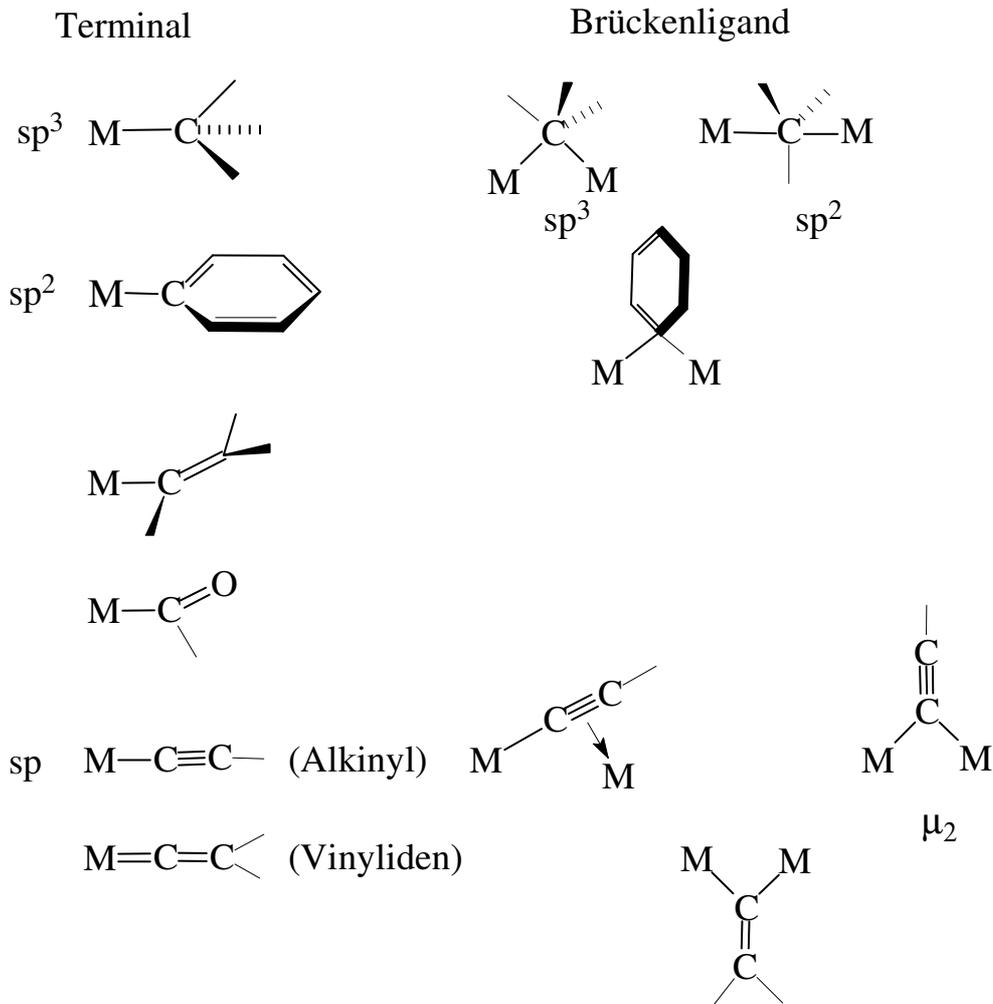
- CO- und Cp-Liganden

CpFe(CO)₂-Me bzw. CpFe(CO)₂-Et

- Alkyl-Liganden ohne β -Eliminierungsmöglichkeit



2.1.2 Bindungstypen von σ -Komplexen



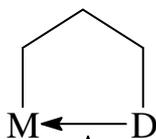
Metallacyclen: (wichtig in der Katalyse)



Metallacyclo-butan,

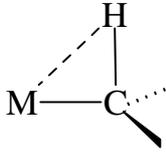
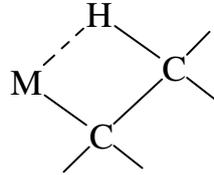
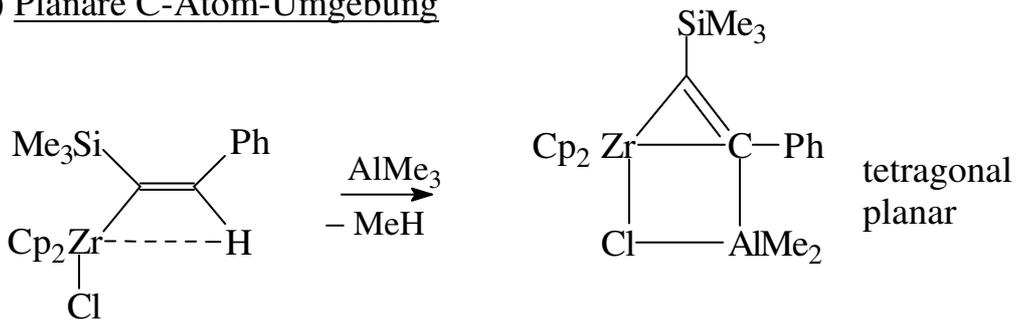
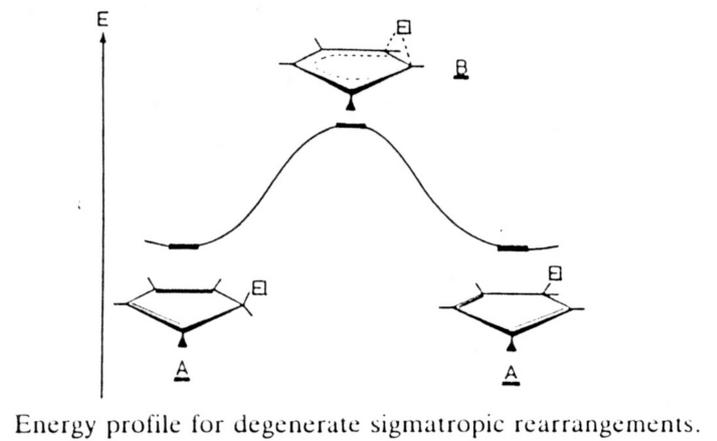
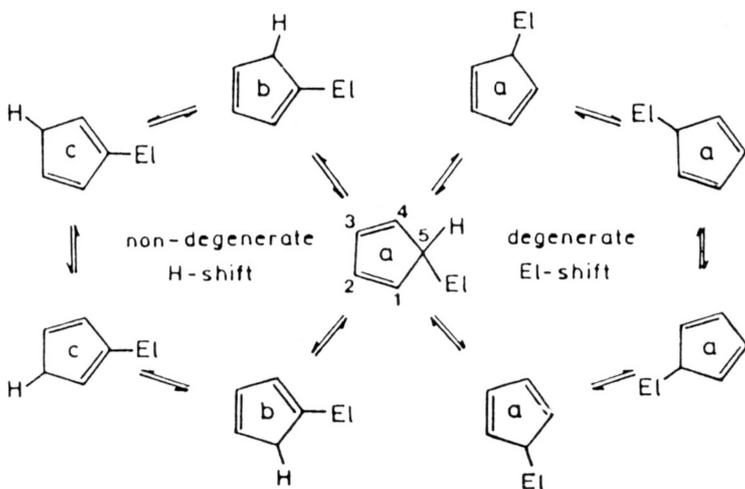
-pentan,

-pentadien



D = El-Donor (N, P, O, S)

(sog. Scheibenwischer-Komplexe)

Einige Besonderheiten:a) Agostische Wechselwirkungen (bindende Kontakte) α -agostisch β -agostischb) Planare C-Atom-Umgebungc) 1,2-Metall-Wanderung in $M-\sigma-C_5H_5$ -KomplexenAbb. 17. 1,2-Metallwanderung in $UM-\sigma-C_5H_5$ -Komplexen.d) Vitamin B₁₂-Coenzym (Co^{III} im Corrin-System, Abb. 18)

M-C- σ -Bindung im Lebensprozeß, D. Crowfoot-Hodgkin, Nobelpreis
1964)

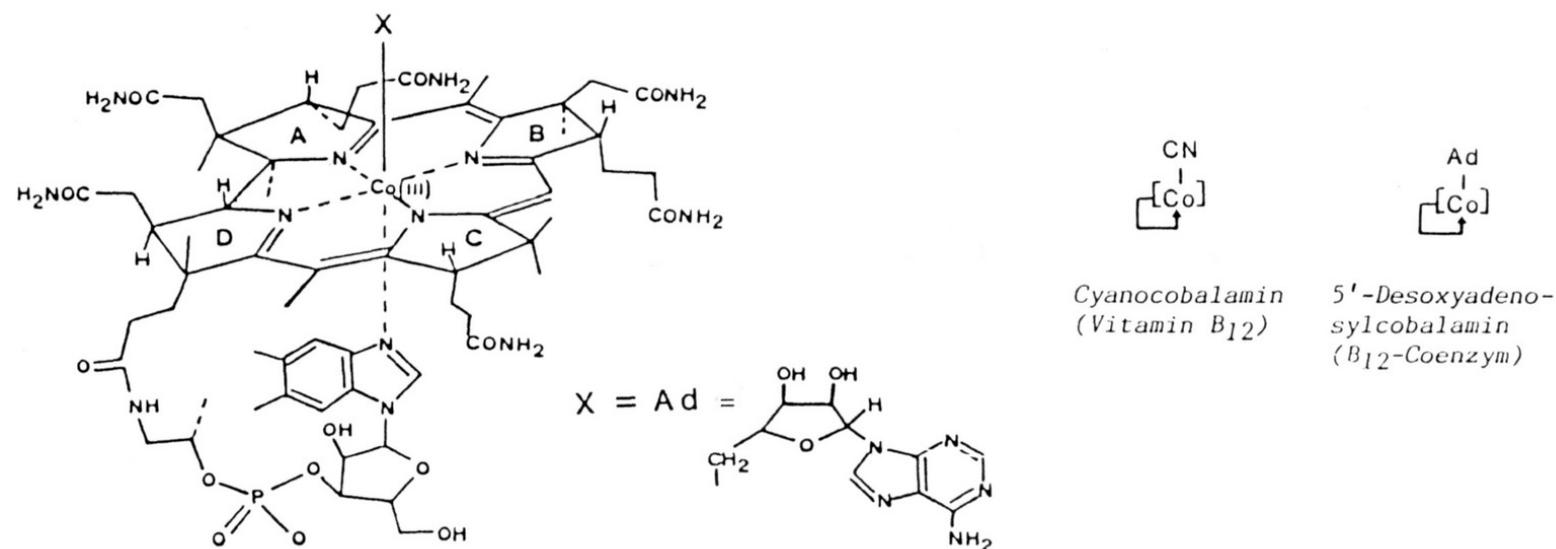
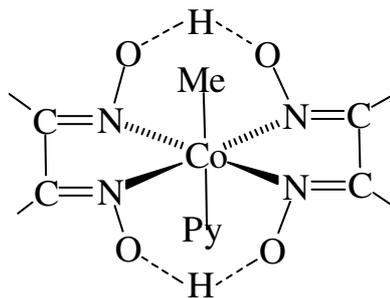


Abb. 18. Vitamin B₁₂-Coenzym (Corrin-System, 5,6-Dimethylbenzimidazol, 5-Desoxyadenosyl, Ribofuranosylphosphat)

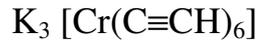
Einige ausgewählte wichtige Beispiele:

- M-Alkyle: CpMo(CO)₃-Me
 CpFe(CO)₂-Me
 Cp₂TiMe₂
 TiMe₄
 WMe₆
 (CO)₅Mn-Me
 (CO)₄Co-CF₃ (-Me_F)
 trans (R₃P)₂Pt(X)Me
 Cobaloxim : (Modell-System für Vitamin-B₁₂-Coenzym)

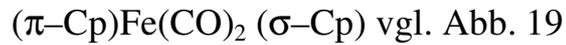
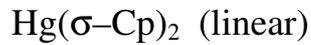


- M-Aryle/M-Alkenyle:
 CpFe(CO)₂-Ph_F (=C₆F₅)
 cis-(R₃P)₂PtPh₂
 trans (R₃P)₂Pt(Cl)-CH = CH₂
- M-Acyl-Komplexe:
 (CO)₅Mn-C(O)R
 (CO)₄Co-C(O)CF₃
 CpFe(CO)₂-C(O)Me

M-Alkynyl-Komplexe:



M- σ -C₅H₅-Komplexe:



($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Fe(CO)₂($\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$) (Strukturfluktuation = Nichtrigidität)

Äquivalenz der Protonen des $\eta^1\text{-Cp}$ -Liganden bei RT durch rasche sigmatrope Verschiebungen der 1-5-Protonen, die durch *Einfrieren* nachweisbar werden:

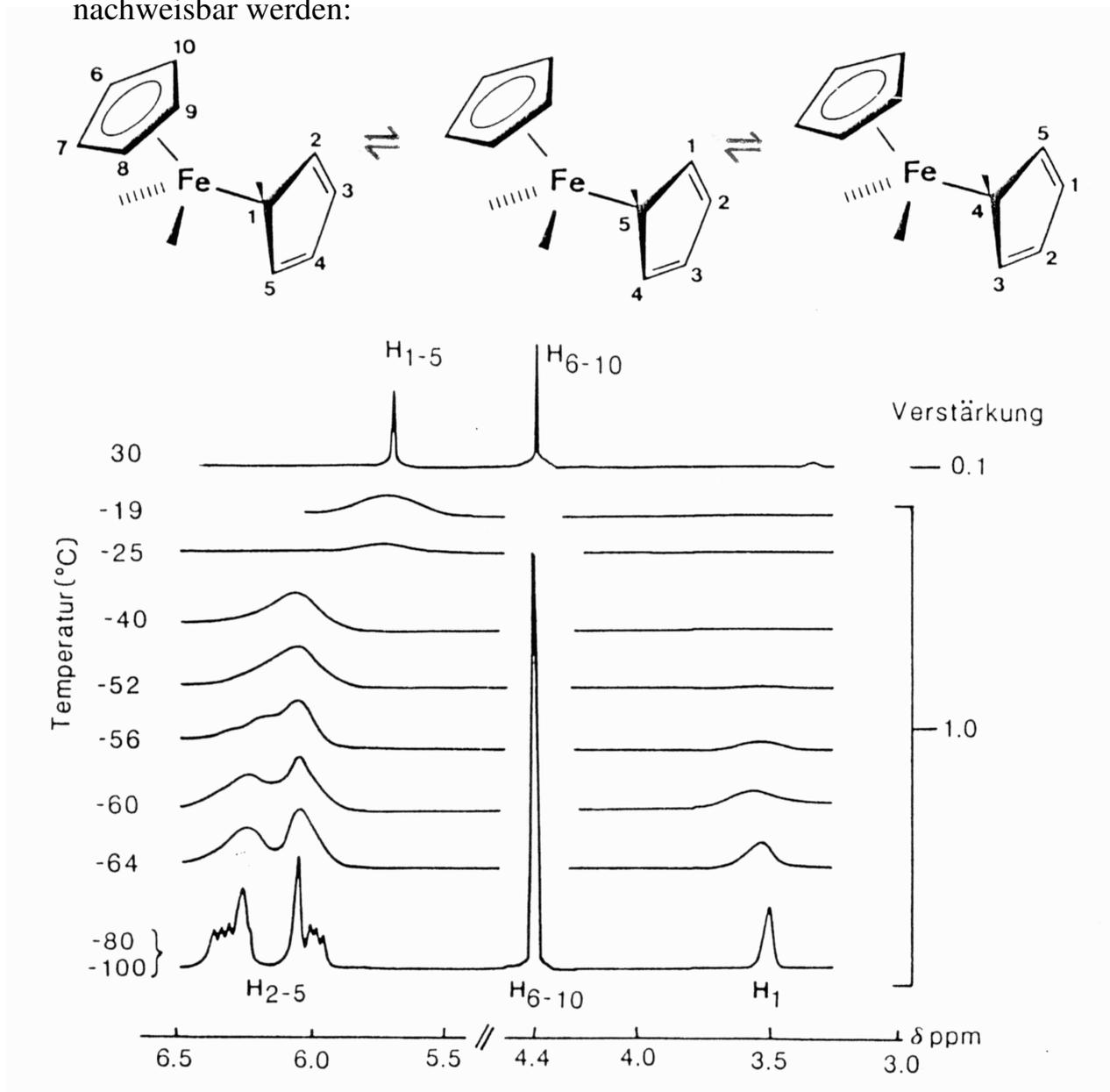
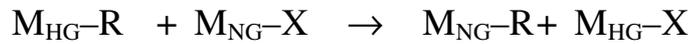


Abb. 19. Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren von ($\eta^5\text{-Cp}$)Fe(CO)₂($\eta^1\text{-Cp}$).

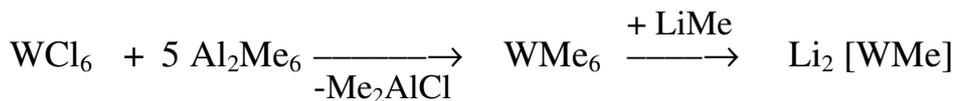
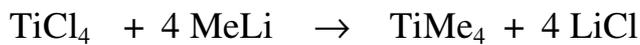
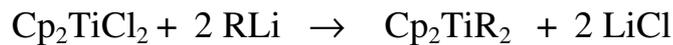
2.2 Darstellung von M-C-σ-Bindungen

a) Anionische Alkylierung

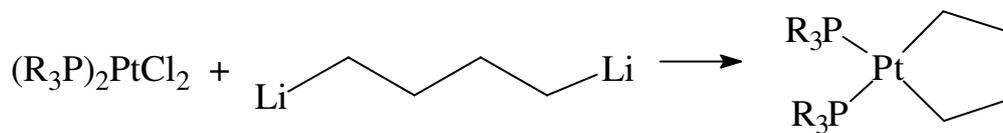
- Salzmetathese von ÜM-Halogeniden und Carbanionen



- Beispiele



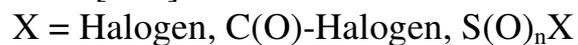
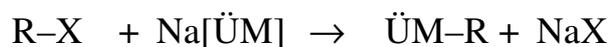
“Homoleptische Vbdg”



Metallacyclus

b) Kationische Alkylierung/Acylierung

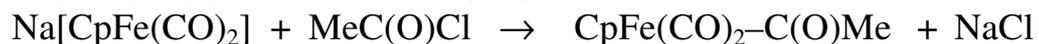
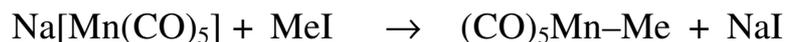
- Salzmetathese von Metallaten und Organylhalogeniden



(Acyl)

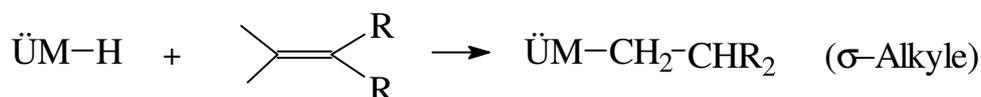
(Sulfonyl, Sulfinyl)

- Beispiele

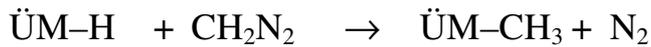


c) Hydrometallierung (Alken-/Alkin-Insertion)

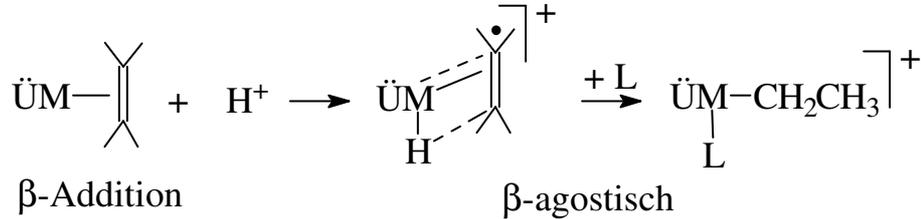
- Insertion von Alken/Alkin in Hydrido-Komplexe



- Insertion von Carbenen in $\ddot{U}M-H$

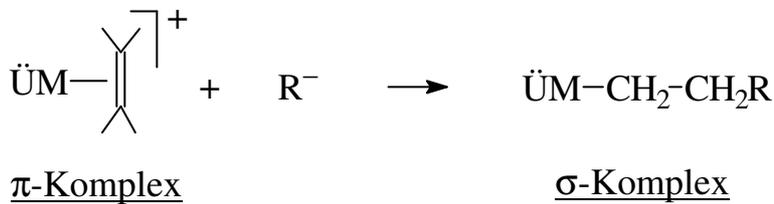


- Protonierung von $\ddot{U}M$ -Alken/Alkin- π -Komplexen

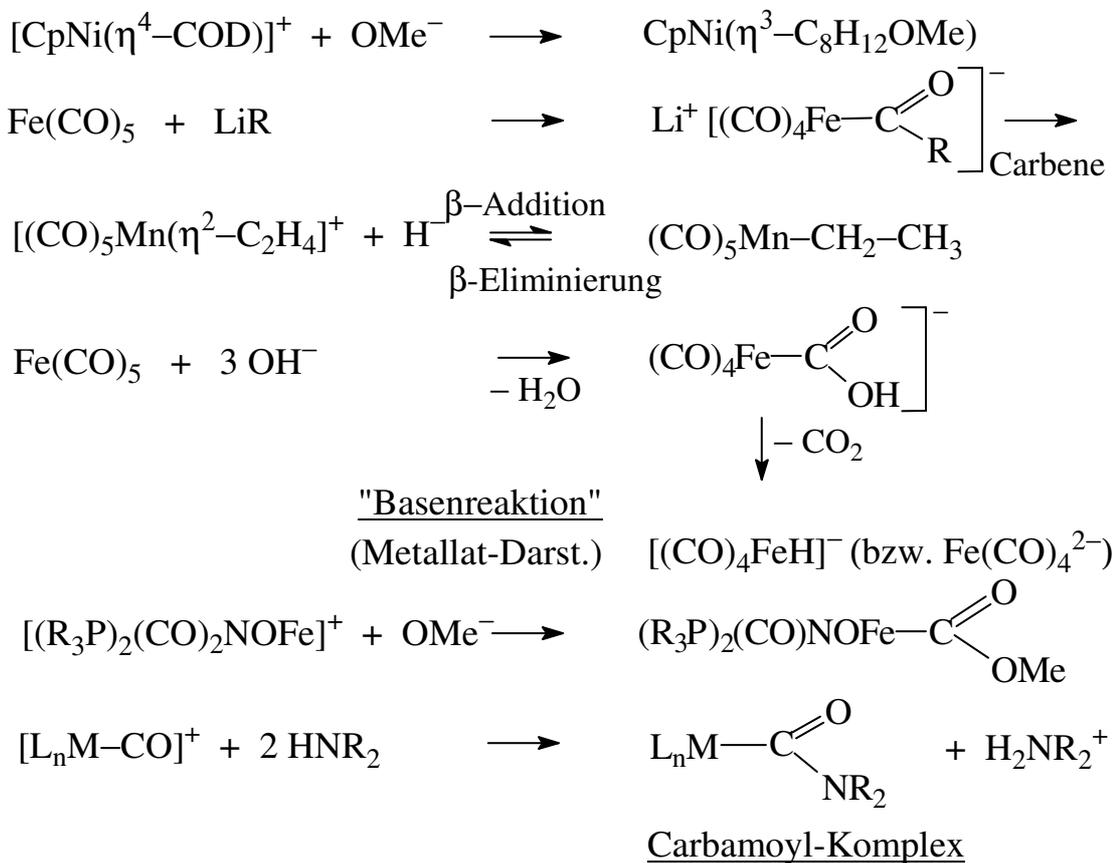


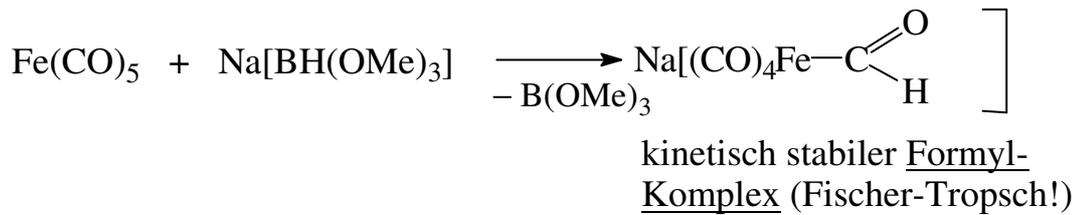
d) Nukleophiler Angriff auf koordinierte Liganden
(am besten in kationischen Komplexen)

- Nukleophile: OH^- , OMe^- , H^- , R^- , NR_2^-



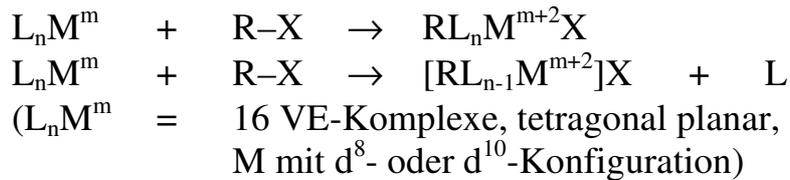
- Beispiele:



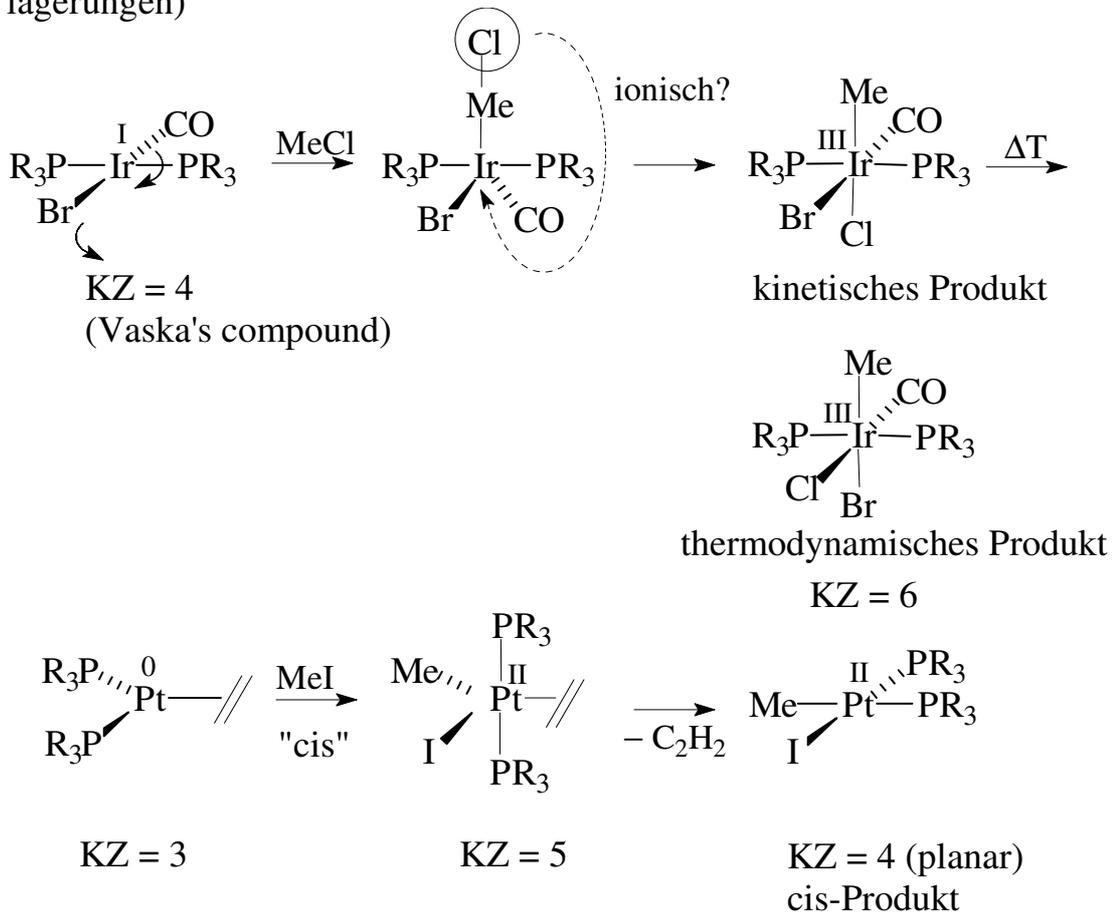


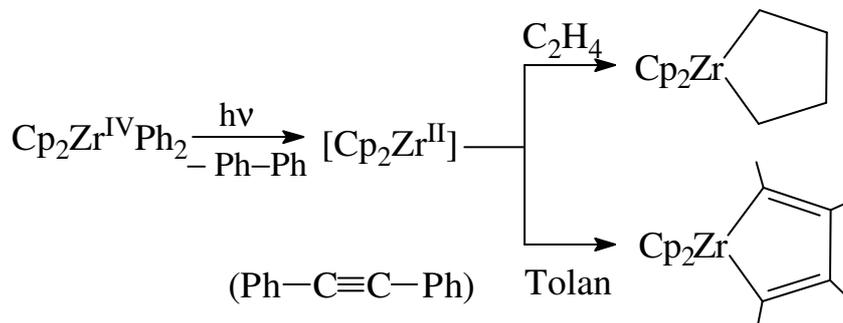
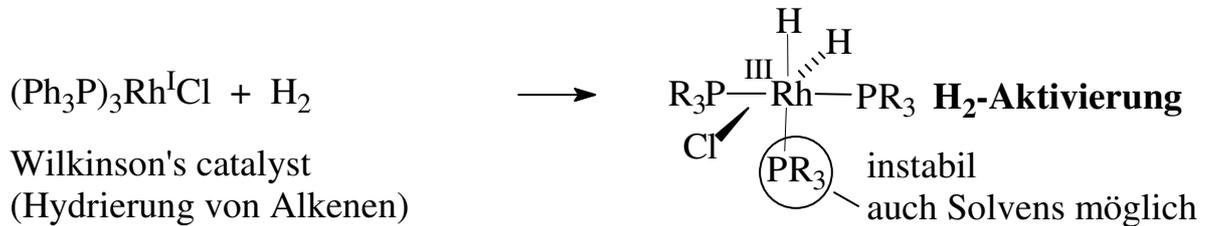
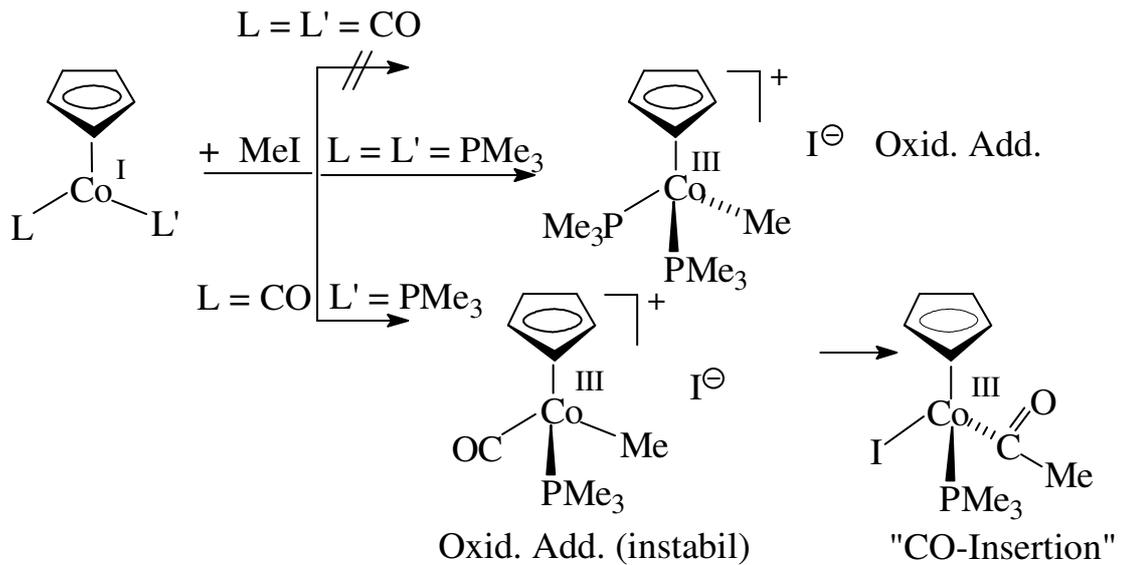
e) Oxidative Addition

- Addition von Alkyl-, Aryl-, Acyl- und Alkenyl-Halogeniden (auch von anderen Säurehalogeniden wie $\text{R-S}(\text{O})_2\text{-X}$ bzw. auch von H_2 (zu Dihydrido-Komplexen))
- unter Erhöhung von Koordinationszahl und Oxidationsstufe des Metalls um 2 Einheiten
- meist koordinativ ungesättigte Edukte (planar)
- Komplexe mit labilen Liganden (PR_3 , Ethen ...)
- notfalls resultieren Salze



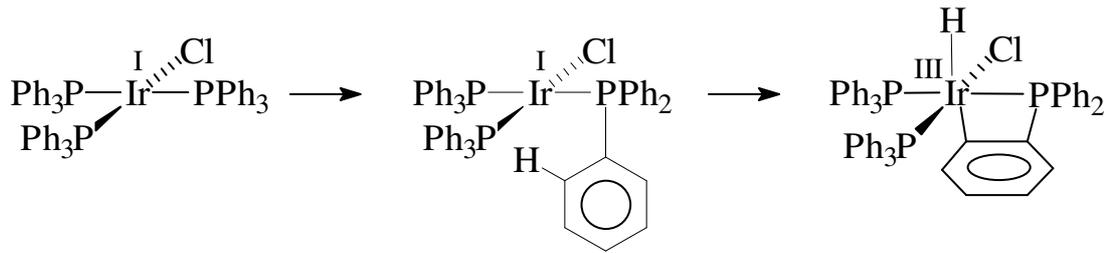
- in cis- und trans-Orientierung (meist thermodynamisch bedingte Umlagerungen)





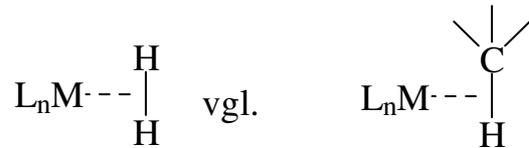
Spezialfall der oxidativen Addition: **CH-Aktivierung** (Oxidat. Addition von KW an ÜM; thermodynamisch ungünstiger als H₂-Aktivierung)

- Ortho- oder Cyclometallierung (intramolekulare CH-Addition von Aromaten an ÜM) \Rightarrow Hydrido-Aryl-Komplexe



o-Stellung: H-acider ($^1\text{H-NMR}$)

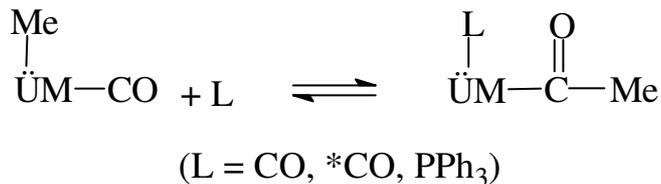
Ziel: Intermolekulare C–H-Addition von Alkanen (Funktionalisierung von KW)



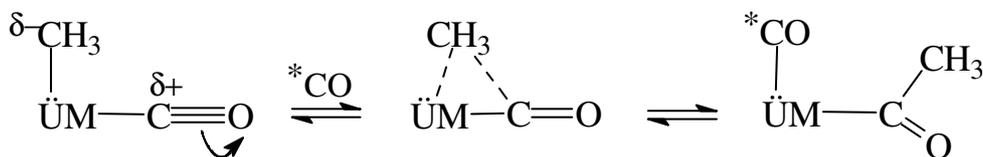
Dihydrogen-Kompl. (metallkoord. CH- σ -Bdg)

f) Intramolekulare Transalkylierung (CO-Insertion)

(Reversible Umwandlung zwischen Alkyl- und Acyl-Komplex nach dem Alkylwanderungs-Mechanismus)

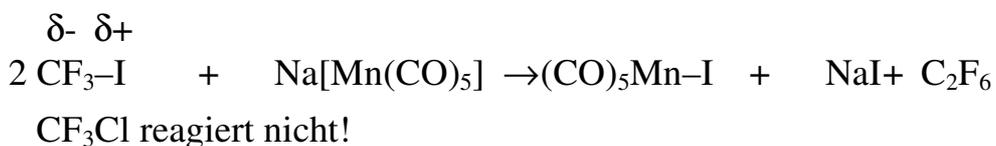


- Es erfolgt Insertion eines koord. CO-Liganden (formal), aber
- Nukleophiler Angriff eines Me-Liganden an das elektrophile C-Atom eines CO-Liganden
- Dreizentren-Übergangszustand

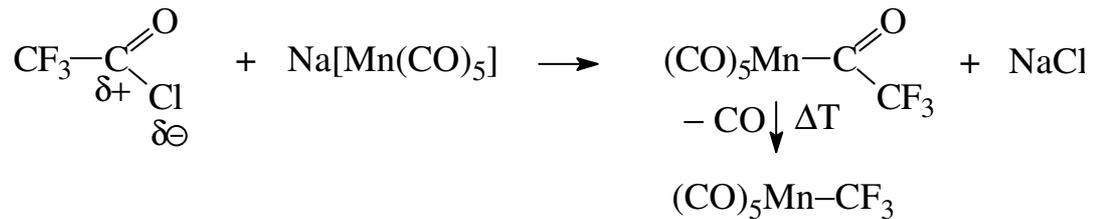


Decarbonylierung: einziger Weg zu Perfluoralkyl-Komplexen

- Kationische Alkylierung nicht möglich:



- Kationische Acylierung ist dagegen möglich:

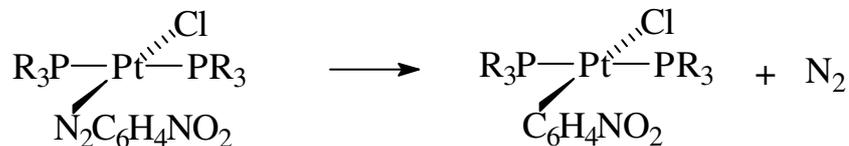
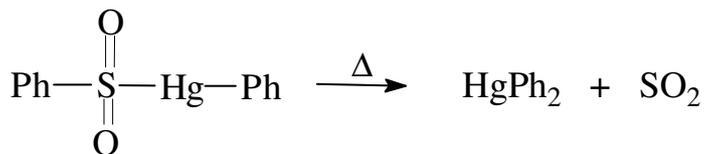


g) Eliminierungsreaktionen

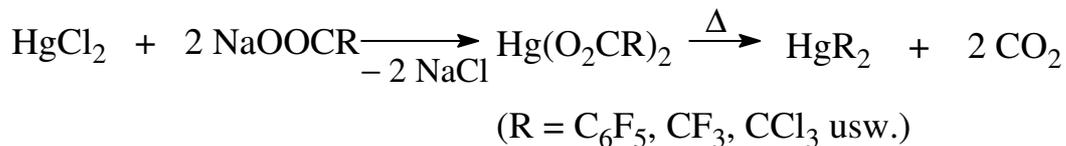
(Abspaltung stabiler Moleküle aus geeigneten Edukten) neben CO aus Acyl-Komplexen (vgl. vorher) auch N₂ (aus Diazenido-), CO₂ (aus Carboxylato-) und SO₂ (aus Sulfinato-Komplexen)



Beispiele:



Diazonium/diazenido-Ligand



2.3 Reaktivität von M-C-σ-Bindungen

Thermodynamische und kinetische Betrachtungen bereits in Kap. 2.1

⇒ Zerfallswege von M_{NG}-C-σ-Bindungen sind zurückzuführen auf

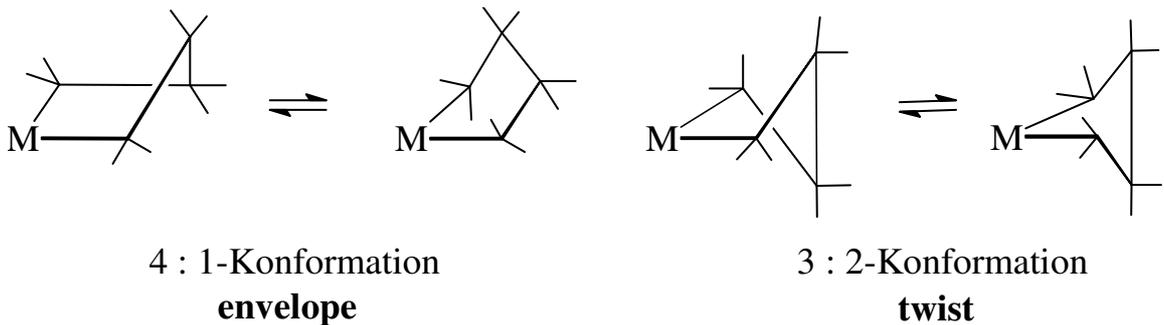
- Beteiligung von d-AO's und
- leichten KZ-Wechsel

a) β -Eliminierung (vgl. Kap. 2.1)

auch σ - π -Umlagerung genannt

Sonderfall: Metallacyclopentane besitzen auch β -H-Atome, sie sind aber relativ stabil

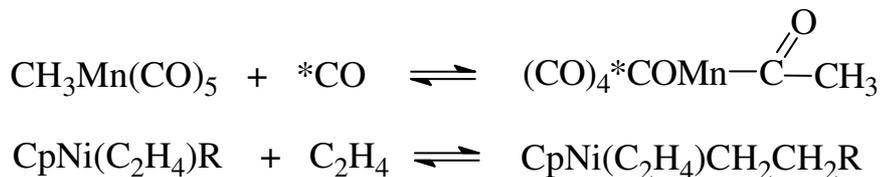
Bei höheren Temperaturen können wegen konformativer Änderungen coplanare Anordnungen (mit β -H) und damit der Zerfall erreicht werden:

b) Insertionsreaktionen (M-C-Spaltung)

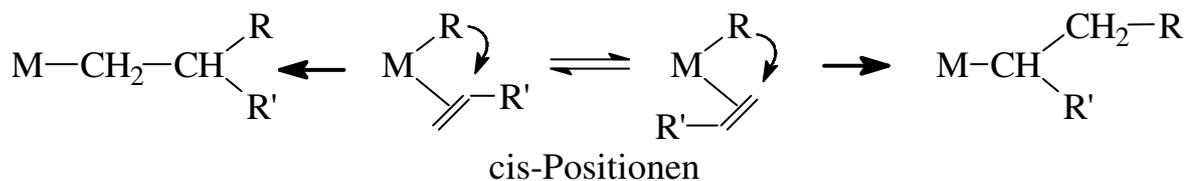
- Einschlebung ungesättigter Moleküle wie



- Beispiele



- Stereochemie



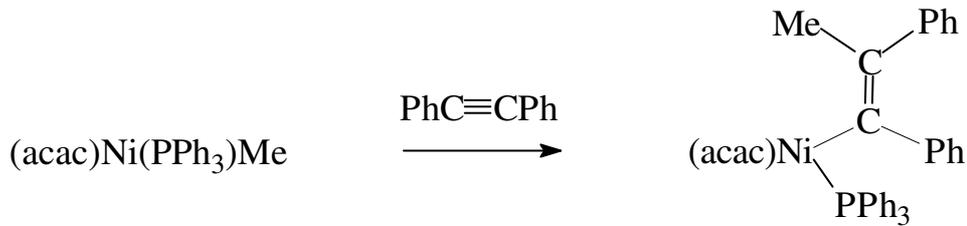
Anti-Markovnikov-Produkt

(primäre Alkyle)

sterisch begünstigt

Markovnikov-Produkt

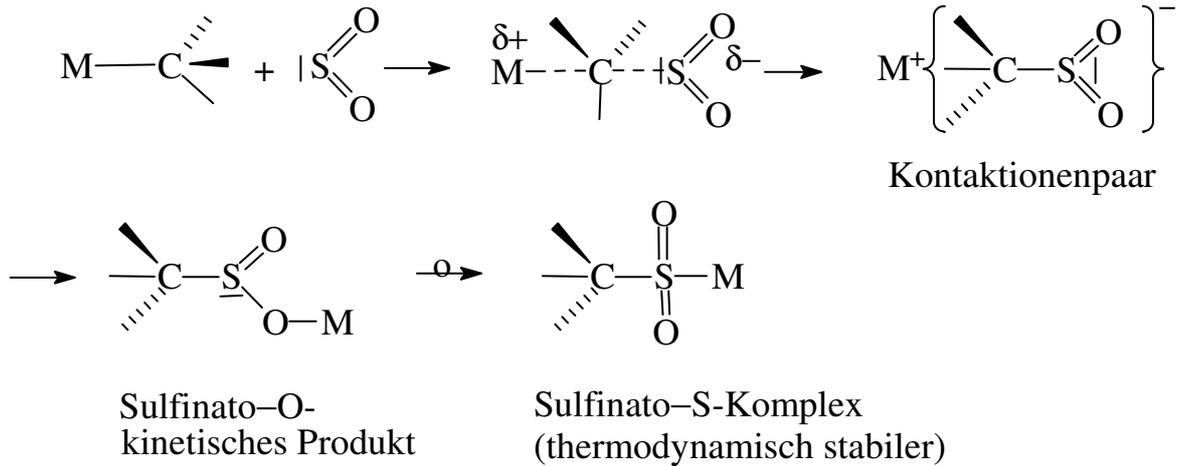
(sekundäre Alkyle)



- SO_2 -Insertion:

elektrophiler Angriff an der $\text{M}-\text{C}-\sigma$ -Bindung durch SO_2

A. Wojcicki: Inversion am C-Atom, aber Retention am M-Zentrum

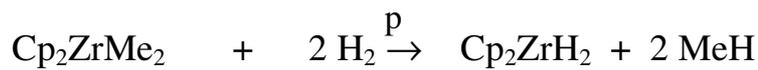


c) $\text{M}-\text{C}$ -Spaltungsreaktionen

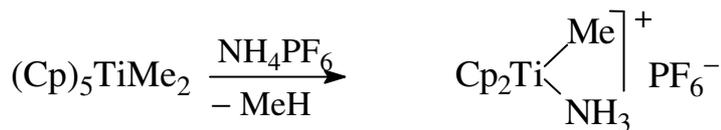
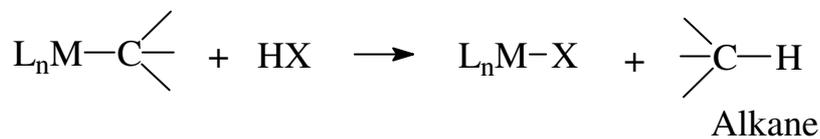
- „Oxidationsreaktion“ (mit Halogenen)



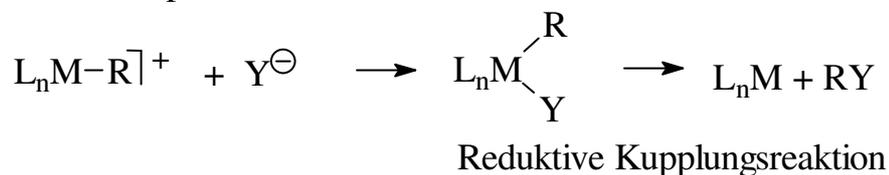
- „Reduktionsreaktion“ (mit H_2)



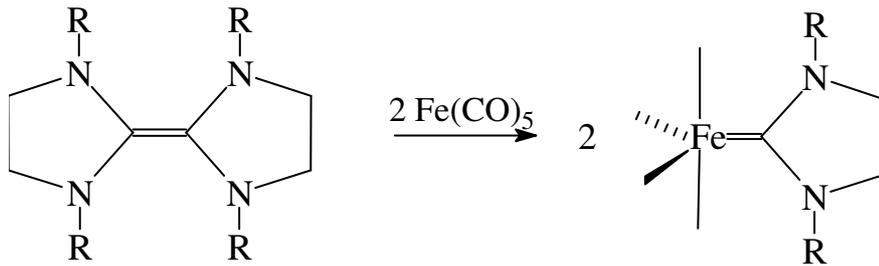
- Mit Elektrophilen



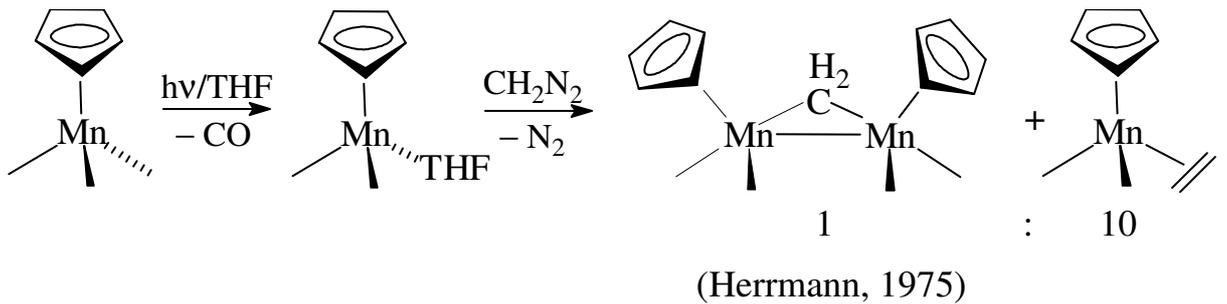
- Mit Nukleophilen



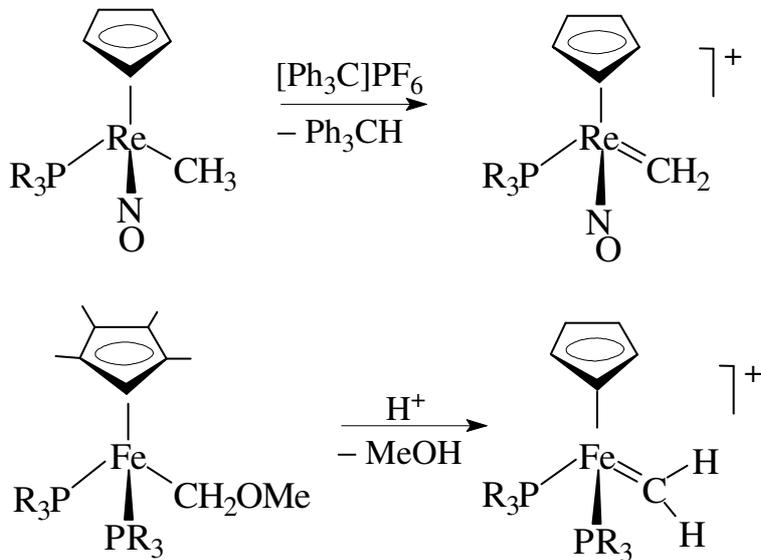
e) Spaltung „aktivierter“ (el. reicher) Alkene



f) Umsetzung mit Carben-Quellen (Abfangreaktionen)

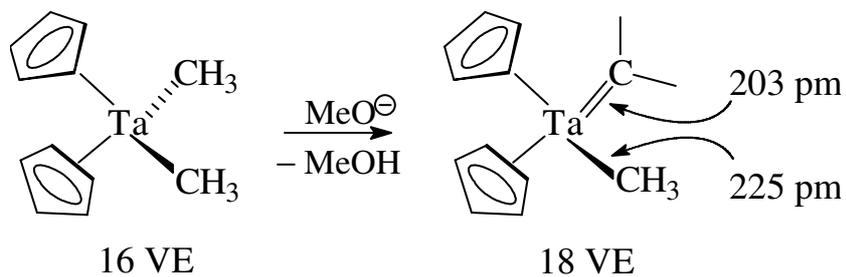


g) Abspaltungsreaktion aus Alkyl-liganden (m. Elektrophilen)



h) α -Eliminierung (Deprotonierung von Alkyl-liganden/Kation)

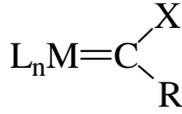
(R.R. Schrock, 1975)



3.1.2 Struktur- und Bindungsverhältnisse in Carben-Komplexe

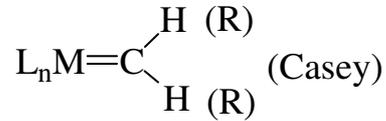
Unterscheidung

Fischer-Carben-Komplexe



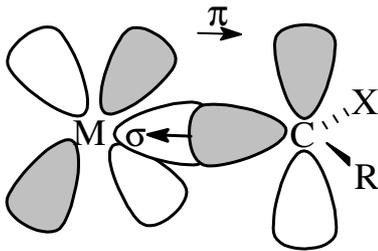
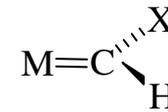
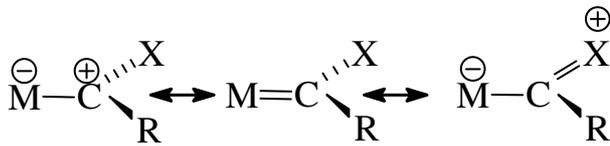
relativ stabil
 $C_{\text{elektrophil}}$
 $M_{\text{elektronenreich}}$
 niedrige Ox-Stufe
 zur Synthese

Schrock-Carben-Komplexe

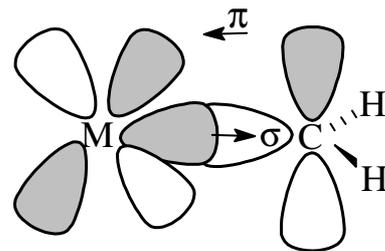


instabil
 $C_{\text{elektrophil}}$
 $M_{\text{elektronenarm}}$
 hohe Ox-Stufe
 als Katalysatoren

$C_{\text{trig. planar}}$



σ -Donor- π -Akzeptor
 M: 2e-Akzeptor



σ -Akzeptor- π -Donor
 M: 2e-Donor

Vergleich von Bindungslängen (vgl. Abb. 20)

$C \equiv O$ 123 pm $Cr-C_{\text{Carbonyl}}$ 187 pm

$C=O_{\text{Carben}}$ 133 pm $Cr-C_{\text{Carben}}$ 204 pm

$C-O_{\text{Einfach}}$ 143 pm $Cr-C_{\text{Einfach}}$ 221 pm

$M-C_{\text{Alkyl}} > M-C_{\text{Carben}} > M-C_{\text{Carbonyl}}$

$C-X_{\text{Carben}} < C-X_{\text{Einfach}}$ (X = Heteroatom)

IR-Spektren:

$Cr(CO)_6$ O_h $\nu(CO)(A_{1g}/RA)$ 2108 cm^{-1}

$(CO)_5Cr=C(Me)OMe$ C_{4v} $\nu(CO)(A_{1ax}/IR)$ 1953 cm^{-1}

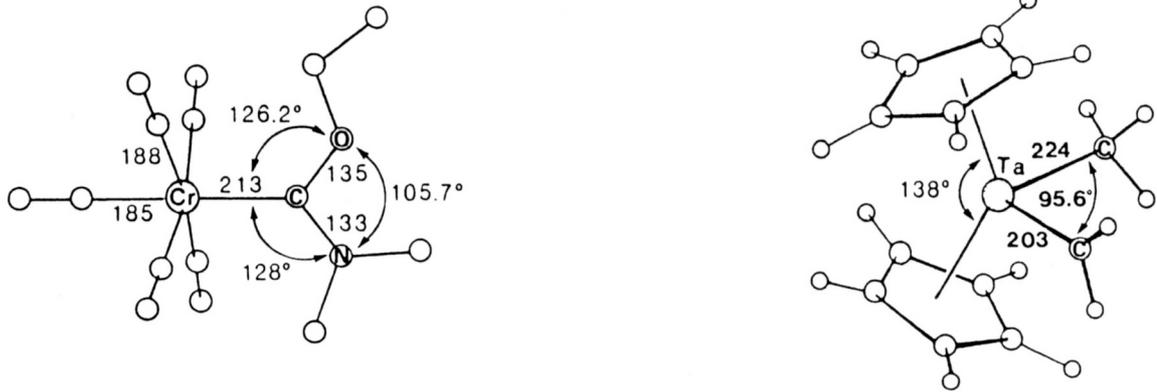
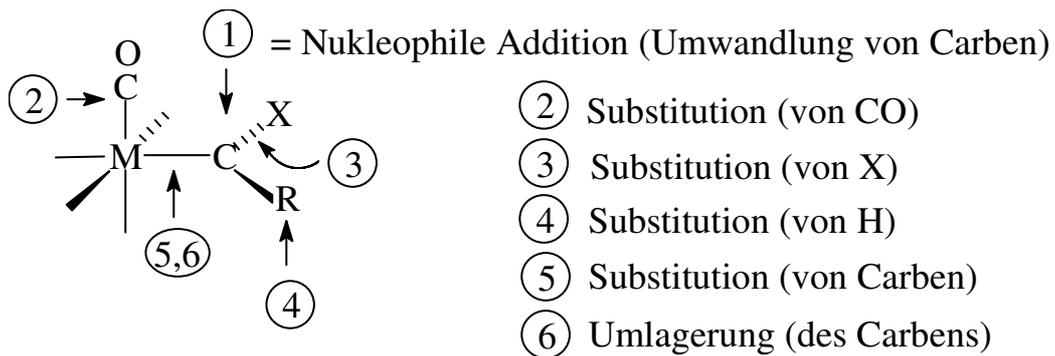


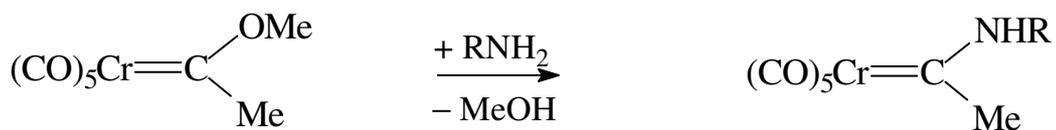
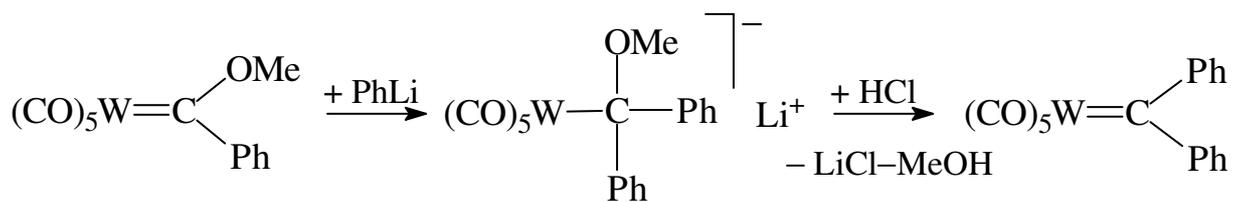
Abb. 20. Molekülstrukturen von Carben-Komplexen (des Fischer und Schrock-Typs)

3.1.3 Reaktivität von Carben-Komplexen

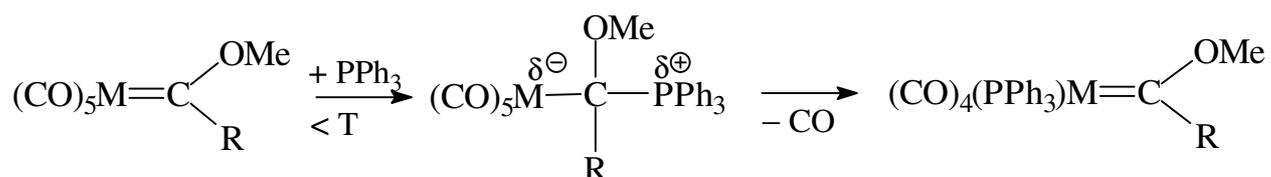
Übersicht (v.a. Fischer-Carben)



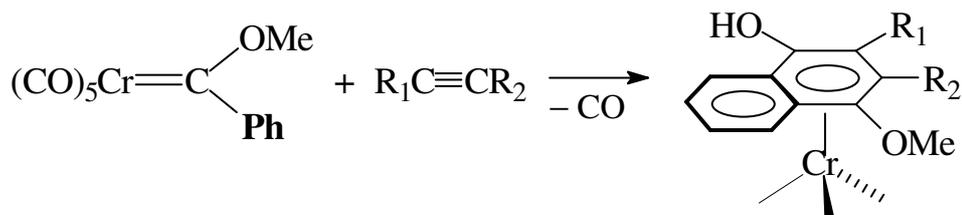
Umwandlung von Carben-Liganden



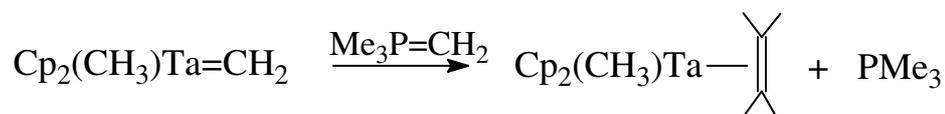
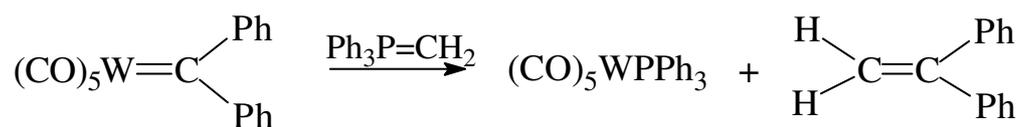
Addition/Substitution mit PR₃ (Ylid-Komplex)



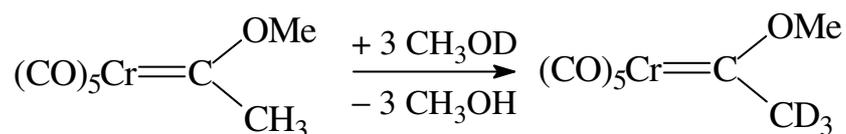
Cyclisierung mit Alkinen (Vitamin E/K, Dötz 1984)



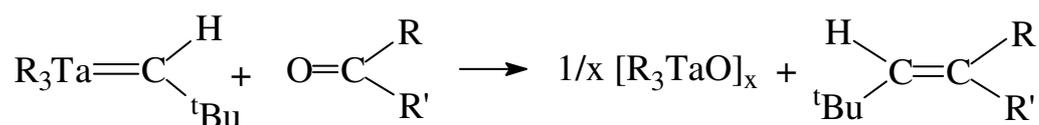
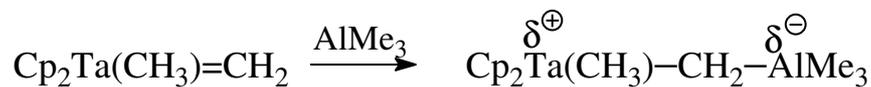
Wittig-analoge Reaktion mit P-Yliden (C=C-Kupplung)



H/D-Austausch (H-acid):

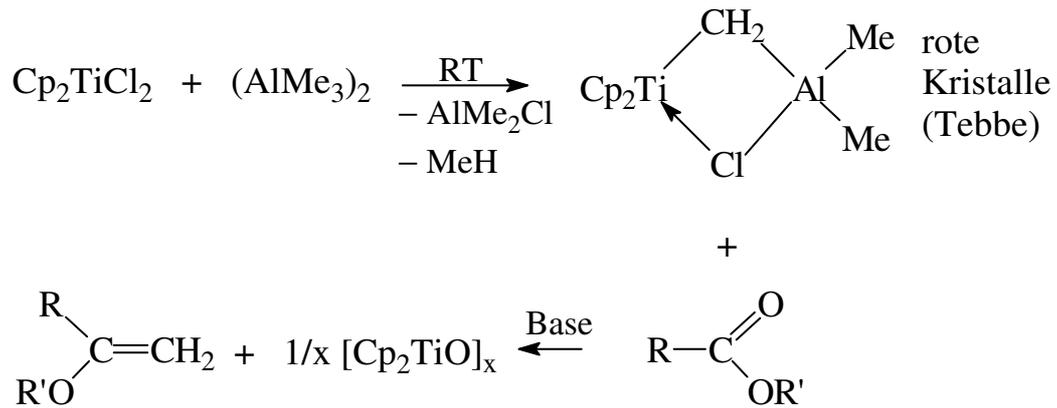


Addition von/Reaktion mit Elektrophilen (Schrock-Carbene)



Ylid-Analogie

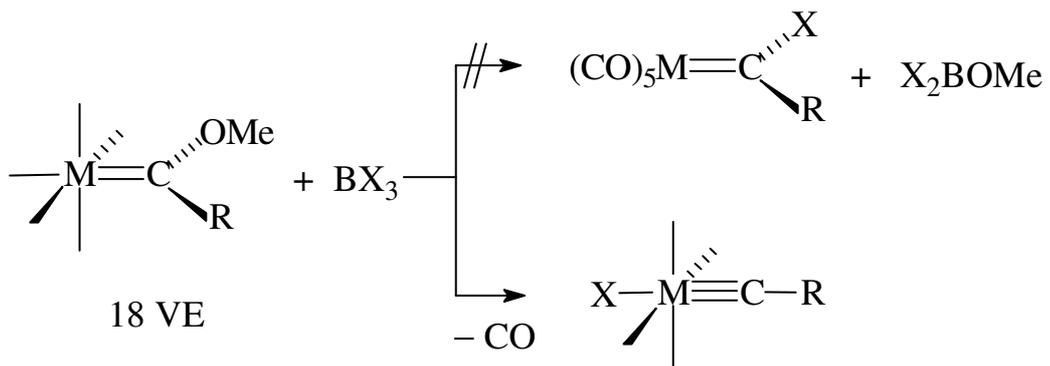
Tebbe's Reagens (Wittig-Alternative: $\{\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2\}_{\text{inst.}}$)



3.2 Carbin-Komplexe

3.2.1 Darstellung von $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -Carbin-Komplexen

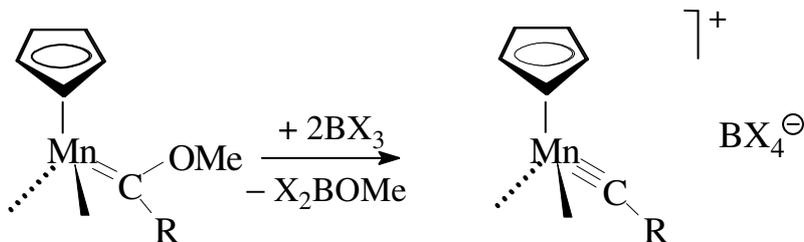
a) *Carben-Abbau mit Elektrophilen* (Fischer 1973)



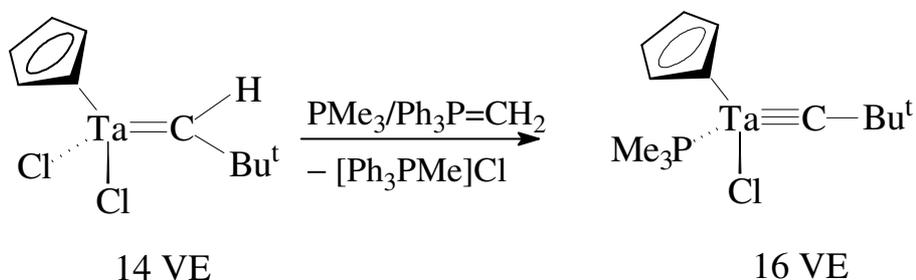
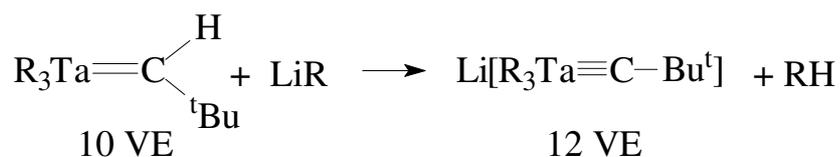
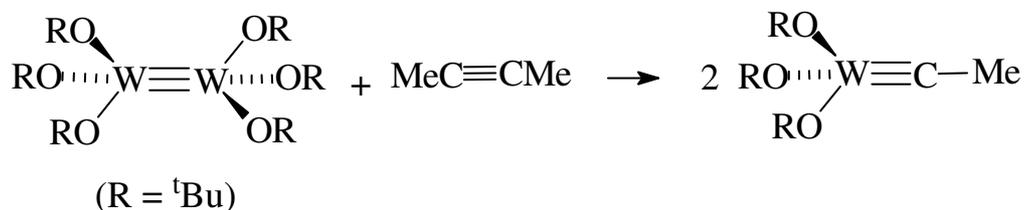
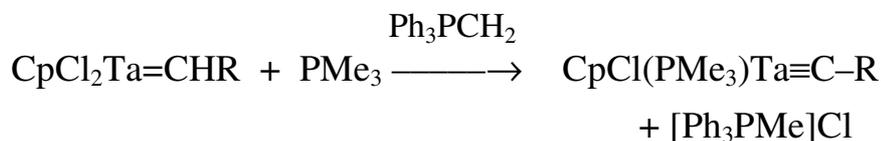
M = Cr, Mo, W
R = Me, Et, Ph

X in trans-Pos. zum Carbin
18 VE

Bei Blockade der trans-Position \Rightarrow Bildung von Kationen



b) Carben-Abbau mit Nukleophilen

c) Metathese von Alkinen und $M\equiv M$ -Dimeren (Schrock 1982)d) α -Deprotonierung von Carben-Liganden

3.2.2 Struktur- und Bindungsverhältnisse in Carbin-Komplexen

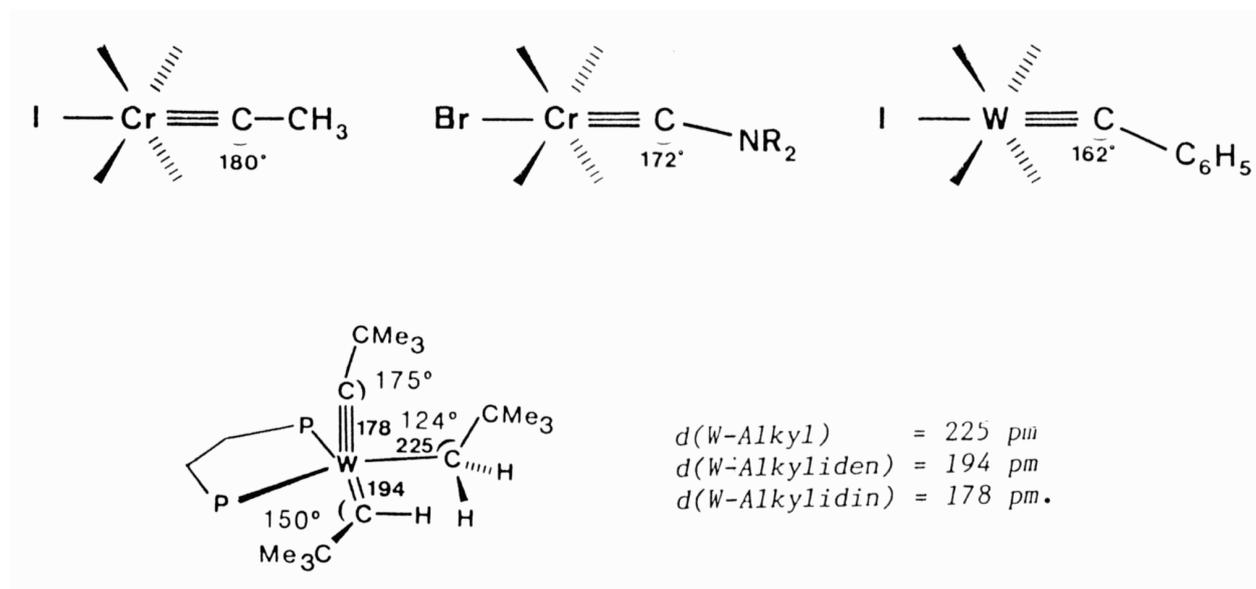
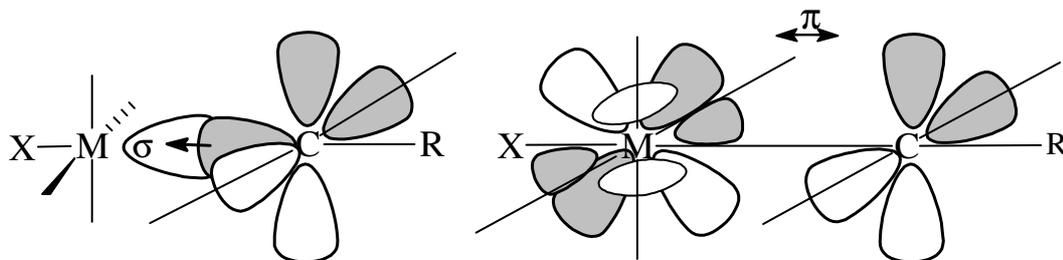


Abb. 21. Molekülstrukturen von Carbin-Komplexen.



C_{Carbin} ist (fast) linear konfiguriert/ sp -Hybrid)

$$\text{Cr-C-Me} \quad \sphericalangle \quad 180^\circ$$

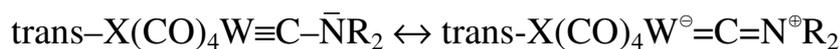
$$\text{Cr-C-Ph} \quad \sphericalangle \quad 162^\circ$$

$$\text{M-C}_{\text{Carbin}} < \text{M-C}_{\text{Carbonyl}}$$

$$\text{Cr-C}_{\text{Carbin}} \quad : \quad 169\text{-}172 \text{ pm}$$

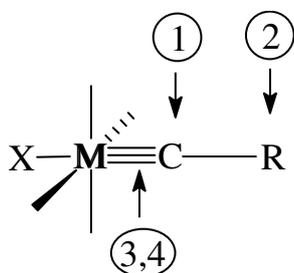
$$\text{Cr-C}_{\text{Carbonyl}} \quad : \quad 187\text{-}195 \text{ pm}$$

Elektronenziehende Substituenten (Heteroatome) stabilisieren:



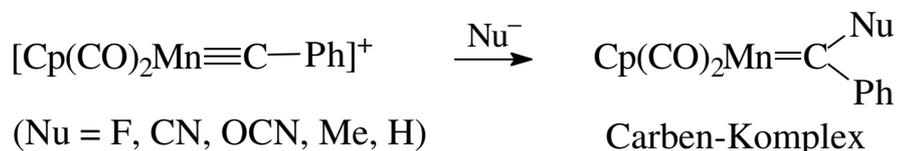
3.2.3 Reaktivität von Carbin-Komplexen

- *Übersicht*

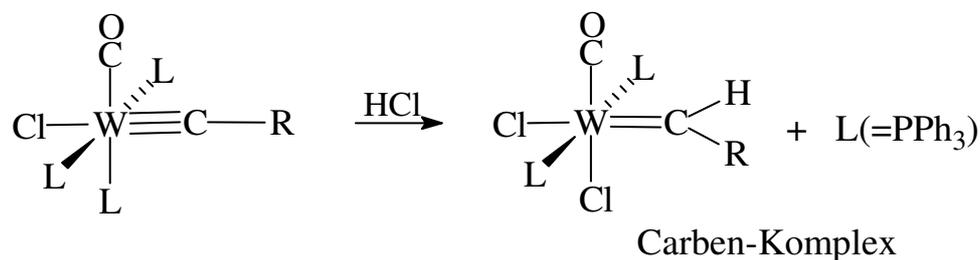


- ① Addition am Carbin-C-Atom
- ② Addition am Alkynyl-C-Atom
- ③ Carbin-Freisetzung/-Übertragung
- ④ Oxidation

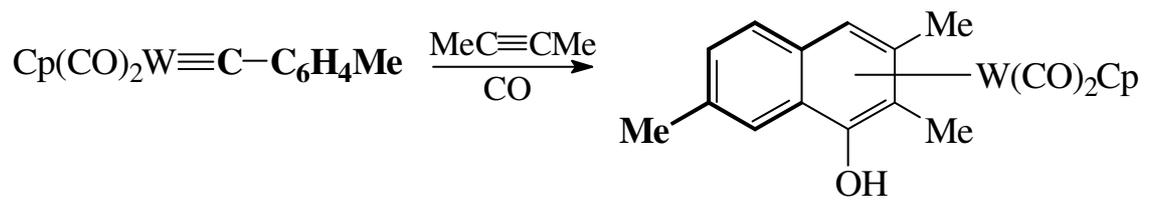
- *Addition von Nucleophilen* (an kationische Carbin-Komplexe)



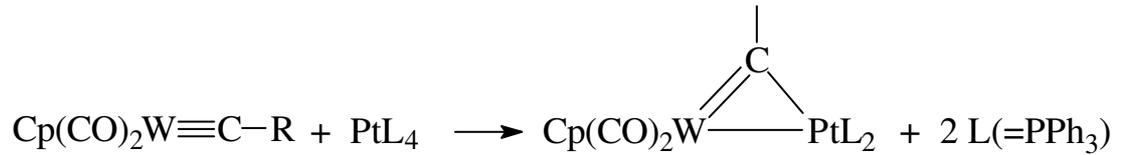
- *Addition von Elektrophilen* (sukz. Substitution)



- *Cyclisierung mit Alkinen* (Naphthol-Derivate)



- *Cluster-Synthese* (Addition carben-analoger Fragmente)



4. Anorganische σ -Donor- π -Akzeptor-Liganden

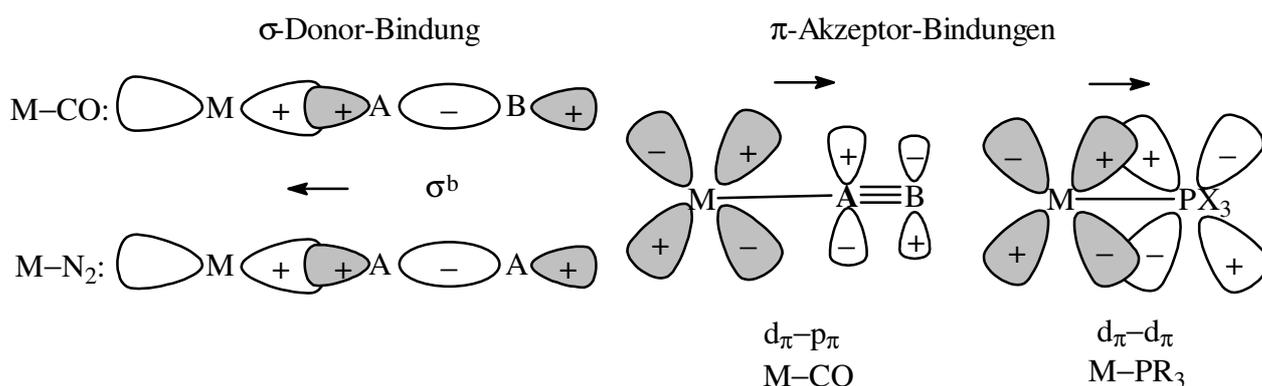
Hierzu gehören die zweiatomigen Moleküle **CO** (= Carbonyl), NO^+ (= Nitrosyl), CN^- (= Cyano), N_2 (= Distickstoff = Diazin), die dreiatomigen RCN (= Nitril), RNC (= Isonitril) und mehratomigen Moleküle PX_3 (= Phosphane oder Phosphite; $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{OR}, \text{R}$). Ihre Donoratome besitzen neben freien besetzten Orbitalen vom σ -Typ auch leere, meist antibindende Orbitale vom π -Typ:

$\sigma^{\text{b/ab}}$ -MO's bzw. p-AO's für die σ -Donor-Bindung
 π^{ab} -MO's bzw. d-AO's für die π -Akzeptor-Bindung

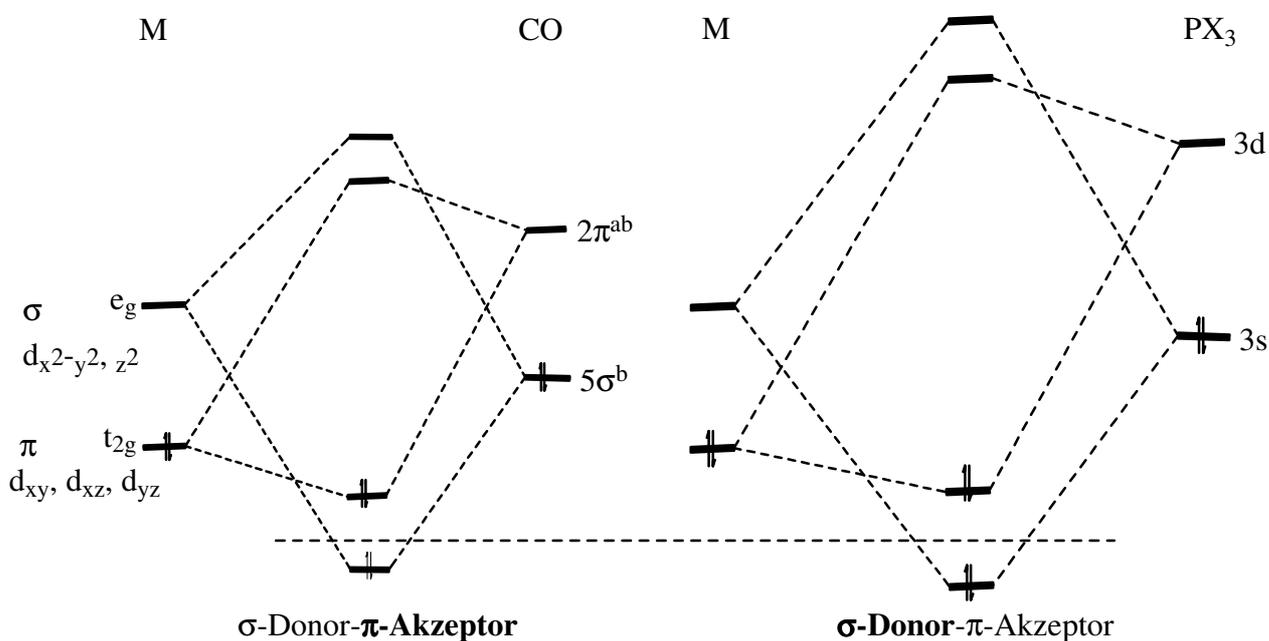
Dadurch liegt das ÜM in der

Achse	linearer Liganden:	Beispiel CO
Hauptachse	pyramidaler Liganden:	Beispiel PX_3
Ebene (\approx)	planarer Liganden	Beispiel bipy

Orbitalüberlappungen:



Vereinfachte MO-Schemata zum Vergleich:



π -acide Liganden-Reihe**4.1 Metallcarbonyle und Derivate**

W. Hieber, Pionier der Carbonylchemie

4.1.1 Freies Kohlenmonoxid

Das qualitative *MO-Diagramm* von Kohlenmonoxid in Abb. 22 erklärt dessen Verhalten als Nukleophil bzw. Ligand gegen reine Lewisäuren bzw. Übergangsmetalle:



5 σ -MO schwach bindend

Bindungsgrad $\approx 2,8$

Beweise:	C—O [pm]	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	Rechnung [cm^{-1}]
CO:	113	2143	N ₂ : 360
CO ⁺ :	111	2184	N ₂ ⁺ : 2210
H ₃ B ← X≡O	Borincarbonyl	2165	
[H ₃ C ← C≡O] ⁺	Acetylium-Kation	2294	

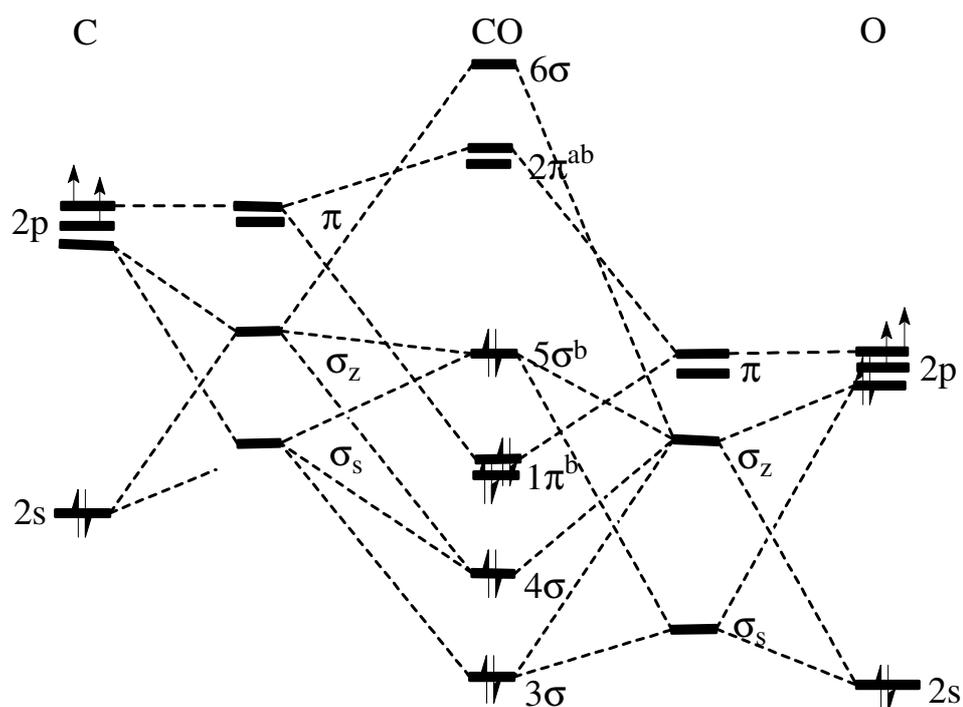
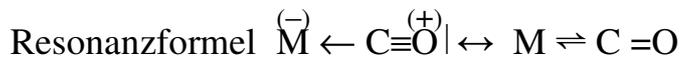


Abb. 22. Qualitatives MO-Diagramm von Kohlenmonoxid.

4.1.2 Kohlenmonoxid als Ligand

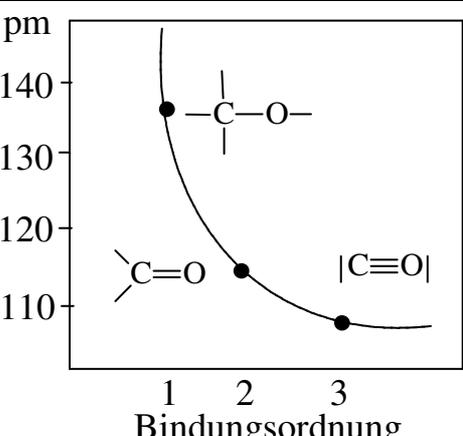
Die \ddot{M} -CO-Bindung:



Synergismus: Gegenseitige Verstärkung von σ -Donor und π -Akzeptor-Bindung.

Der Zusammenhang von Bindungsordnung (BO) und C–O-Abstand ist *allgemein* und *beispielhaft* in Tab. 3 wiedergegeben:

Tab. 3. Vergleich von Bindungsordnungen mit Abständen.

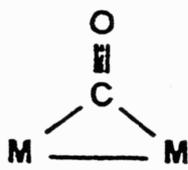
BO = f(C–O)	Abstände [pm]	BO	IR [cm ⁻¹]	
	C–O	2.6 – 2.8	1850 – 2120	
	Mo–C _{Carbonyl}	193	1.02 – 1.36	k = 17-18 [mdyn/Å]
	Mo–C _{Einfach}	233	≤ 300	

Ligandenfunktionen von CO:

2-Elektronen-Donor



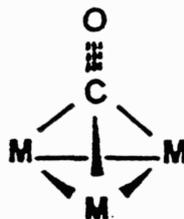
terminal



μ_2

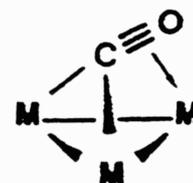
oft paarweise
symmetrisch
unsymmetrisch

4-Elektronen-Donor



μ_3

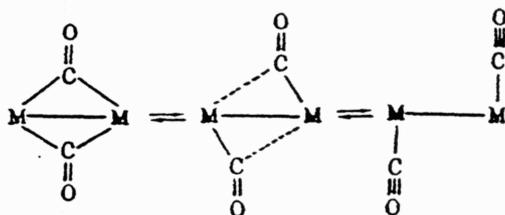
symmetrisch



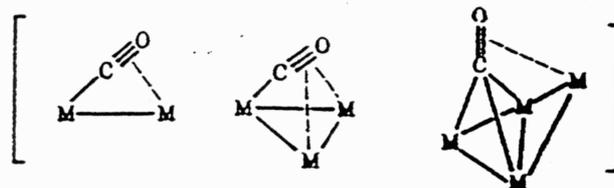
$\mu_3(\mu_2-\eta^2)$

symmetrisch

Weitere Brückenfunktionen:



meist paarweise



4.1.3 Eigenschaften und Strukturen von $\ddot{U}M$ -Carbonylen

$\ddot{U}M$ -Komplexe mit mindestens einem CO-Liganden kennt man praktisch von allen d-Elementen; die *neutralen binären $\ddot{U}M$ -Carbonyle* (ein- und mehrkernig) gehen aus Tab. 4 hervor, ihre Eigenschaften sind in Tab. 5 zusammengefaßt und ihre Strukturen in Abb. 23 dargestellt. Neben binären kennt man auch *ternäre* (heteronukleare bzw. interstitielle) Carbonyl-Komplexe bzw. -Cluster (vgl. Abb. 24).

Tab. 4. Neutrale binäre $\ddot{U}M$ -Carbonyle (* bei tiefen Temperaturen in Matrix)

V	VI	VII	VIII		
V(CO) ₆	Cr(CO) ₆	Mn ₂ (CO) ₁₀	Fe(CO) ₅	Co ₂ (CO) ₈	Ni(CO) ₄
V ₂ (CO) ₁₂ *		Mn ₄ (CO) ₁₆	Fe ₂ (CO) ₉	Co ₄ (CO) ₁₂	
			Fe ₃ (CO) ₁₂	Co ₆ (CO) ₁₆	
	Mo(CO) ₆	Tc ₂ (CO) ₁₀	Ru(CO) ₅	Rh ₂ (CO) ₈	¹⁾
			Ru ₂ (CO) ₉	Rh ₄ (CO) ₁₂	
			Ru ₃ (CO) ₁₂	Rh ₆ (CO) ₁₆	
	W(CO) ₆	Re ₂ (CO) ₁₀	Os(CO) ₅	Ir ₂ (CO) ₈	[Pt(CO) ₂] _n ²⁾
			Os ₂ (CO) ₉	Ir ₄ (CO) ₁₂	
			Os ₃ (CO) ₁₂		
			Os ₄ (CO) ₁₃		
			Os ₅ (CO) ₁₆		
			Os ₆ (CO) ₁₈		
			Os ₇ (CO) ₂₁		
			Os ₈ (CO) ₂₃		

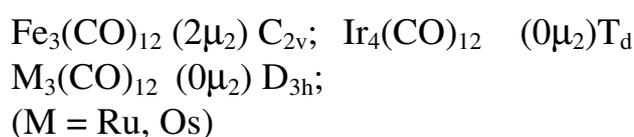
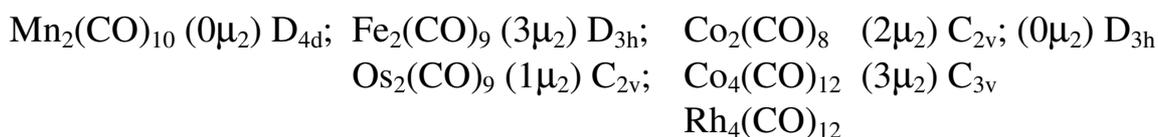
¹⁾ kein Pd(CO)₄; ²⁾ kein Pt(CO)₄

Tab. 5. Physikalische Eigenschaften von ÜM-Carbonylen.

Verbindung	Farbe	Fp.(°C)	Symmetrie	IR _{CO} (cm ⁻¹)	Sonstiges
V(CO) ₆	schwarz-grün	70(d)	O _h	1976	<u>Paramagnetisch</u> , S=1/2
Cr(CO) ₆	weiss	130(d)	O _h	2000	d(Cr-C) = 192 pm Δ ₀ = 32200 cm ⁻¹
Mo(CO) ₆	weiss	-(subl)	O _h	2004	d(Mo-C) = 206 pm Δ ₀ = 32150 cm ⁻¹
W(CO) ₆	weiss	-(subl)	O _h	1998	d(W-C) = 207 pm Δ ₀ = 32200 cm ⁻¹
Mn ₂ (CO) ₁₀	gelb	154	D _{4d}	2044(m) 2013(s) 1983(m)	d(Mn-Mn) = 293 pm
Tc ₂ (CO) ₁₀	weiss	177	D _{4d}	2065(m) 2017(s) 1984(m)	
Re ₂ (CO) ₁₀	weiss	177	D _{4d}	2070(m) 2014(s) 1976(m)	
Fe(CO) ₅	gelb flüssig	-20	D _{3h}	2034(s) 2013(vs)	Kp.: 103°, <u>sehr giftig</u> d(Fe-C _{ax}) = 181 pm d(Fe-C _{eq}) = 183 pm
Ru(CO) ₅	farblos	-22	D _{3h}	2035(s) 1999(v)	Instabil; bildet Ru ₃ (CO) ₁₂
Os(CO) ₅	farblos	-15	D _{3h}	2034(s) 1991(vs)	Sehr instabil; bildet Os ₃ (CO) ₁₂
Fe ₂ (CO) ₉	gold-gelbe Plättchen	d	D _{3h}	2082(m) 2019(2) 1829(s)	d(Fe-Fe) = 246 pm
Co ₂ (CO) ₈	orange-rot	51(d)	C _{2v} (fest) D _{3d} (Lösung)	2μ ₂ -CO 2112 2107 2071 2069 2059 2042 2044 2031 2031 2023 2001 1991 1886 1857	d(Co-Co) = 254 pm
Ni(CO) ₄	farblos flüssig	-25	T _d	2057	Kp.: 34°, <u>sehr giftig</u> d(Ni-C) = 184 pm zerfällt leicht in Ni u. 4 CO

Merke:

- a) einkernige Carbonyle: gerade Elektronenzahl Ausnahme:
 zweikernige Carbonyle: ungerade Elektronenzahl $V(CO)_6, Fe_2(CO)_9$
- b) Tendenz zur Brückenbildung sinkt mit steigendem Atomradius (vgl. Abb. 23).



- c) Für das Auftreten von Clustern können gemäß der 18-Elektronen-Regel sog. *magic numbers* verantwortlich gemacht werden (Tab. 6).

Tab. 6. Clusterbildung nach magic numbers.

Typ	magic numbers		Polyeder-Gerüst
einkernig	18 VE	(1 × 18)	O_h, D_{3h}, T_d
zweikernig	34 VE	(2 × 17)	dimer, linear
dreikernig	48 VE	(3 × 16)	trigonal planar
vierkernig	60 VE	(4 × 15)	tetraedrisch
fünfkernig	72 VE	3 × 14 + 2 × 15)	trigonal bipyramidal
sechskernig	84 VE	(6 × 14)	oktaedrisch

- d) Besser eignen sich die *Wade'schen Regeln* zur Erklärung von Clustern (vgl. Tab. 7)

Tab. 7. Clusterbildung nach Wade-Regeln (Wiederholung).

Typ	b-MO's	Polyeder-Gerüst	Beispiel
closo	n + 1	n	$Rh_6(CO)_{16}$ (n = 6)
nido	n + 2	n + 1 (1 Lücke)	$Ir_4(CO)_{12}$ (n = 4)
arachno	n + 3	n + 2 (2 Lücken)	$Os_3(CO)_{12}$ (n = 3)
monocapped	n	(n - 1) + 1 Spitze	$Os_6(CO)_{18}$ (n = 6)

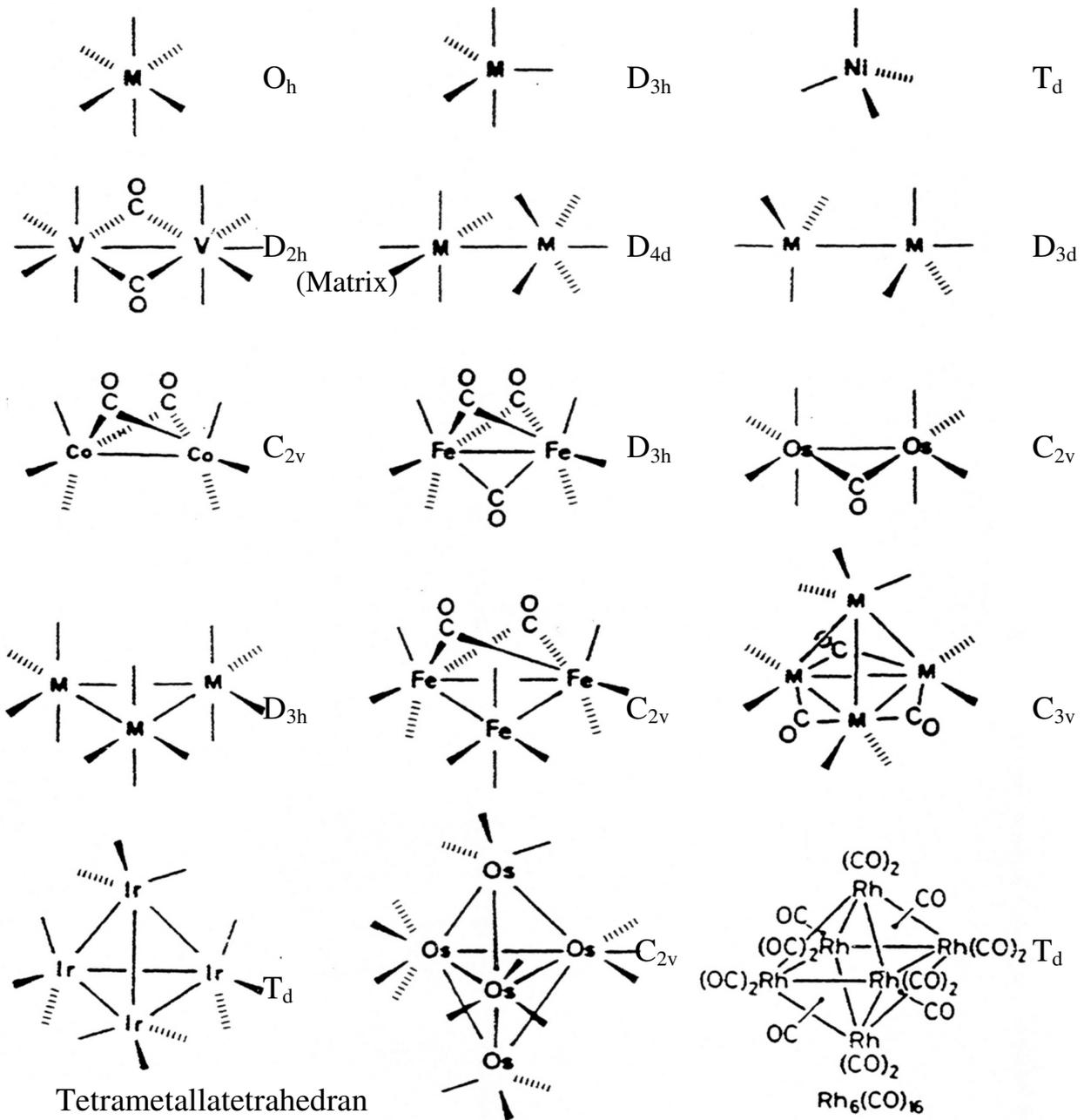


Abb. 23. Strukturen der wichtigsten binären Carbonyle: $M(CO)_6$ ($M = V, Cr, Mo, W$), $M(CO)_5$ ($M = Fe, Ru, Os$), $Ni(CO)_4$, $V_2(CO)_{12}$ (?), $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Tc, Re$), $M_2(CO)_8$ ($M = Co, Rh, Ir$), $Co_2(CO)_{8(s)}$, $Fe_2(CO)_9$, $Os_2(CO)_9$, $M_3(CO)_{12}$ ($M = Ru, Os$), $Fe_3(CO)_{12}$, $M_4(CO)_{12}$ ($M = Co, Rh$), $Ir_4(CO)_{12}$, $Os_5(CO)_{16}$, $Rh_6(CO)_{16}$.

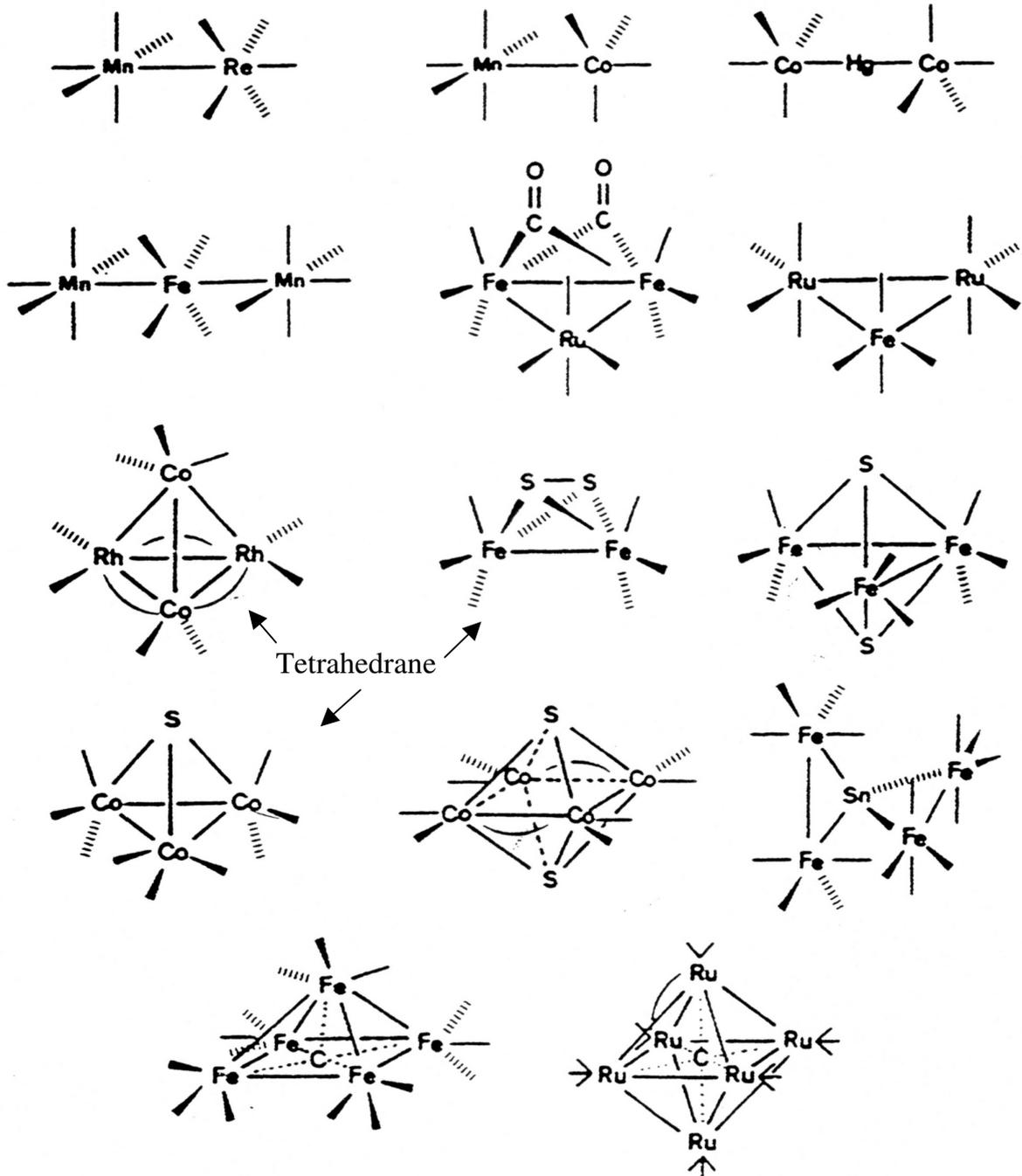


Abb. 24. Strukturen ternärer ÜM-Carbonyle (heteronuklear bzw. interstitiell).
 $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$, $\text{MnCo}(\text{CO})_9$, $[(\text{CO})_3\text{Co}]_2\text{Hg}$, $\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{CO})_{14}$, $\text{Fe}_2\text{Ru}(\text{CO})_{12}$,
 $\text{FeRu}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$, $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$,
 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{S}_2$, $\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$, $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$, $\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{C}$.

4.1.4 IR-Spektren von $\ddot{U}M$ -Carbonylen

Die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen liegen in einem günstigen *Frequenzbereich* (ohne Störungen), sind scharf und intensiv (Dipolmomentänderung) und durch *Bandenzahl und -muster* sehr aussagekräftig (Bindungsart, Symmetrie, Isomere).

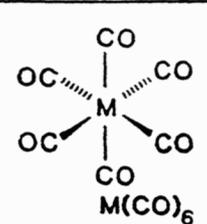
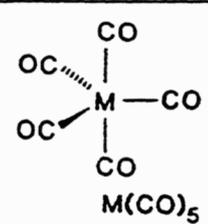
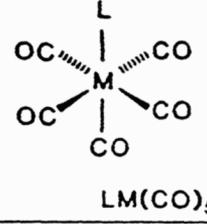
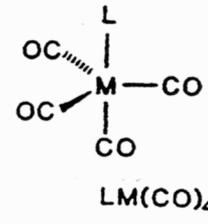
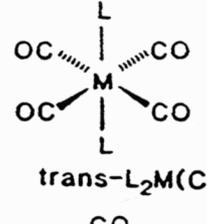
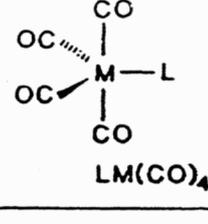
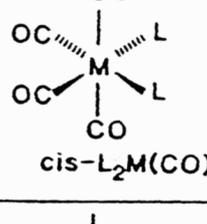
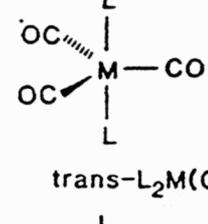
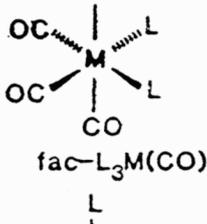
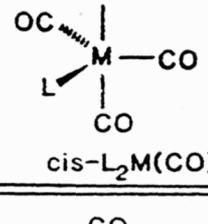
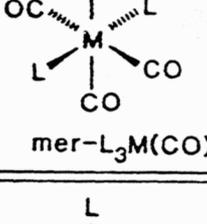
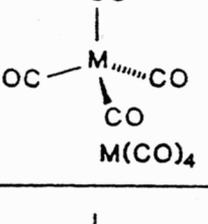
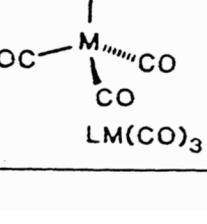
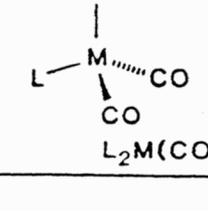
Tab. 8. *Frequenzbereich* (Bindungsart und Ladungszahl von Metallcarbonylen).

Typ	$\nu(\text{CO})[\text{cm}^{-1}]$	Beispiel	$\nu(\text{CO})$	$[\text{cm}^{-1}]$
CO-Gas	2143			
<i>Neutraltyp:</i>				
terminal	1850-2120	$\text{Cr}(\text{CO})_6$:	2000	
μ_2 -CO	1750-1850	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$:	1852	
μ_3 -CO	1620-1730	$[\text{CpFeCO}]_4$:	1620	
Acyl-CO	1600-1700	$(\text{CO})_5\text{MnC}(\text{O})\text{CF}_3$	1625	↓
$\ddot{U}M$ -Carbonyl- <i>Kationen</i>	Zunahme	$\text{Mn}(\text{CO})_6^+$:	2090	↑
$\ddot{U}M$ -Carbonyl- <i>Anionen</i>	Abnahme	$\text{V}(\text{CO})_6^-$:	1860	
		$\text{Co}(\text{CO})_4^-$:	1890	
		$\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$	1790	↓
wenig π -acider trans-Ligand:	Abnahme	$(\text{dien})\text{Mo}(\text{CO})_3$:	1723 (A_1)	
		$\approx C_{3v}$	1883 (E)	↓
stark π -acider trans-Ligand:	Zunahme	$(\text{PF}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$:	2026 (A_1)	
		$\approx C_{3v}$	2074 (E)	↑

Bandenzahl und *-muster* wird bestimmt durch Symmetrie der Moleküle:
allgemein: Bandenzahl = f(Symmetrie)

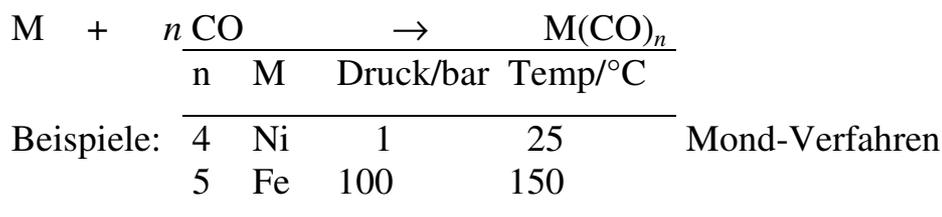
Die Anwendung der Gruppentheorie auf Schwingungsvektoren führt zu symmetrieabhängigen irreduziblen Darstellungen (= Mulliken-Symbole) von z.B. Valenzkoordinaten $\nu(\text{CO})$; durch Abzählen der IR-Banden sind Strukturaussagen möglich. Dieser hier nur skizzierte Sachverhalt und die in Tab. 9 am Beispiel von Metallcarbonyl(derivat)en aufgeführten IR-spektroskopischen Ergebnisse werden u.a. im folgenden Studienbuch/Chemie ausführlich behandelt: *I.-P. Lorenz, Gruppentheorie und Molekülsymmetrie – Anwendung auf Schwingungs- und Elektronenübergänge, Attempto Verlag, Tübingen, 1991* bzw. Skriptum (Eigenverlag).

Tab. 9. Komplextyp und Symmetrie, Zahl und Rassen von $\nu(\text{CO})_{\text{IR}}$.

Komplex	Zahl und Rassen der IR-aktiven Banden $\nu(\text{CO})$	Punktgruppe	Komplex	Zahl und Rassen der IR-aktiven Banden $\nu(\text{CO})$	Punktgruppe
	1 T_{1u}	O_h $\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$		2 $A_2' + E'$	D_{3h}
	3 $2A_1 + E$	C_{4v} Donor Akz.		3 $2A_1 + E$	C_{3v}
	1 E_u	D_{4h}		4 $2A_1 + B_1 + B_2$	C_{2v}
	4 $2A_1 + B_1 + B_2$	C_{2v}		1 E'	D_{3h}
	2 $A_1 + E$	C_{3v}		3 $2A' + A''$	C_s
	3 $2A_1 + B_2$	C_{2v}		1 T_2	T_d
	2 $A_1 + E$	C_{3v}		2 $A_1 + B_1$	C_{2v}

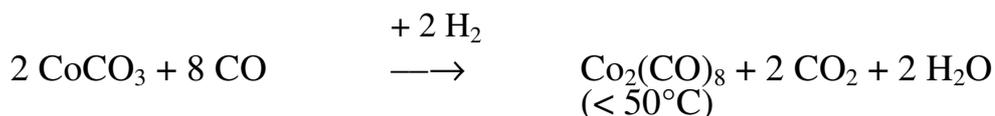
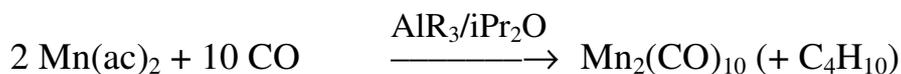
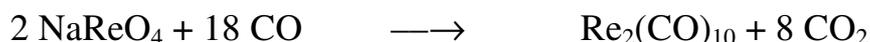
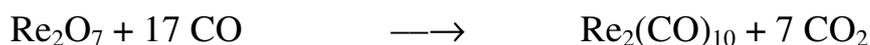
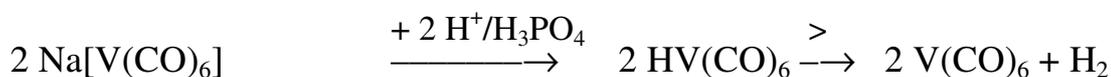
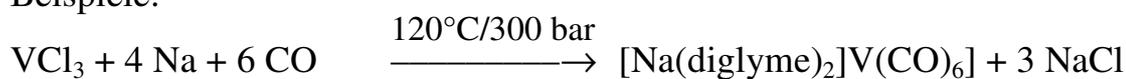
4.1.5 Darstellung von $\ddot{U}M$ -Carbonylen

a) *Direkte Carbonylierung* (Metall + CO)



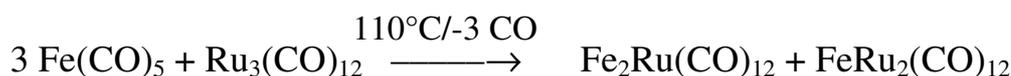
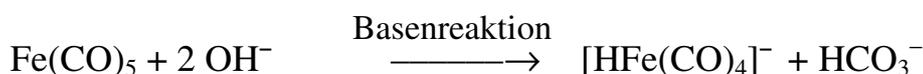
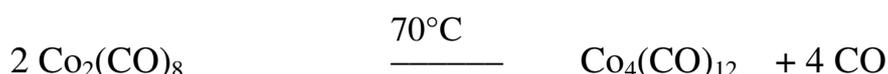
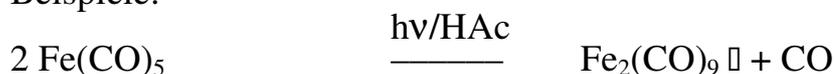
b) *Reduktive Carbonylierung* (Metallverbindung + CO + Reduktionsmittel)
Reduktionsmittel: Na, Al, Mg, AlR₃, H₂, CO, e

Beispiele:



c) *Kondensation von Carbonylen* (durch Photolyse, Thermolyse, Redoxreaktion zu Clustern)

Beispiele:

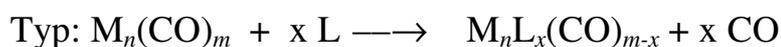


4.1.6 Reaktionen der ÜM-Carbonyle

Carbonylkomplexe bzw. –liganden können – bei thermischer oder photochemischer Anregung – *substituiert, addiert, reduziert, oxidiert und inseriert* werden, wodurch z.Tl. neue Verbindungsklassen (Derivate) entstehen.

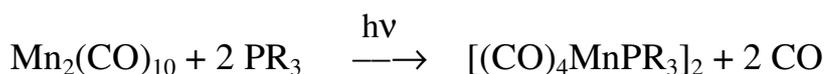
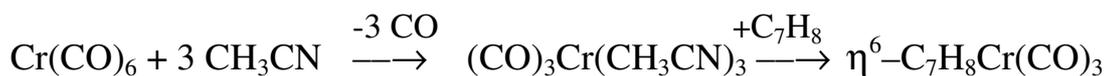
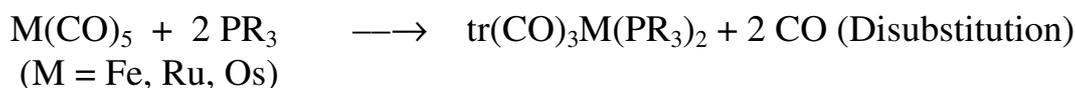
a) Substitutionsreaktionen

Carbonylliganden können gegen eine Vielzahl anderer Liganden (= Lewisbasen wie Phosphane, Alkene, Aromaten usw.) ausgetauscht werden; es gelingt aber selten, alle CO-Gruppen zu ersetzen. Substitutionen verlaufen meist nach dem (dissoziativen) S_N2 -Mechanismus.

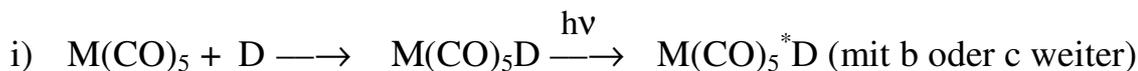
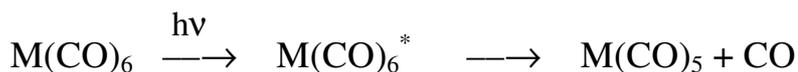


L = NR_3 , PR_3 , NO, RNC, R_2O , Alkene, Alkine, Aromaten, N_2 , SO_2 , SO usw.

Beispiele:



Beispiel für eine gezielte Produktsteuerung:

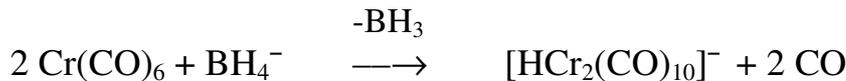
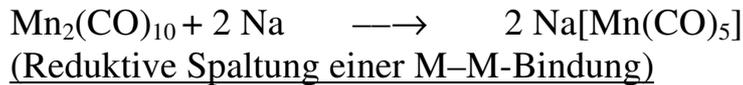


- iv) $c_D \ll c_{CO}$ (Durchleiten von CO)
 $M(CO)_4D + CO \longrightarrow M(CO)_5D$ (Monosubstitution)
- v) $c_D \gg c_{CO}$ (Ausstreiben von CO mit N_2)
 $M(CO)_4D + D \longrightarrow M(CO)_4D_2$ (Disubstitution)

b) Reduktionsreaktionen

Durch Reduktion von $\ddot{U}M$ -Carbonylen werden *Carbonylmetallate* erhalten, dies kann durch die üblichen Reduktionsmittel wie Na/NH₃(fl.) (sog. *Natriumcarbonyl* = explosives Dinatrium-ethindiolat als Nebenprodukt), Na/Hg/THF, NaBH₄ bzw. Na-Dispersion oder über die Basenreaktion (CO-Ligand als Reduktionsmittel) erfolgen:

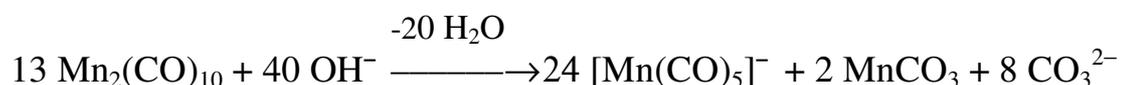
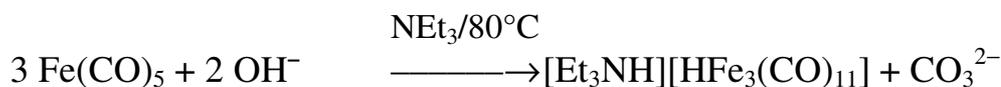
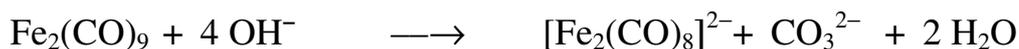
Beispiele:



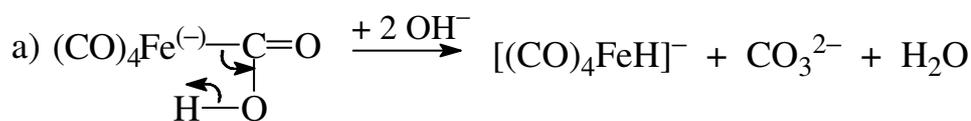
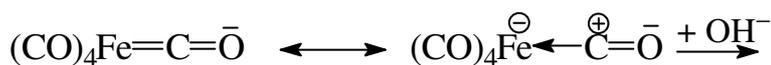
Basenreaktion:

Nukleophiler Angriff der Base OH^- am elektrophilen C-Atom eines Carbonylliganden bei gleichzeitiger CO_2 -Abspaltung; verläuft bei Hexacarbonylen (sterische/elektronische Gründe) nicht so einfach, führt zu dimeren Hydroxy-verbrückten Metallaten.

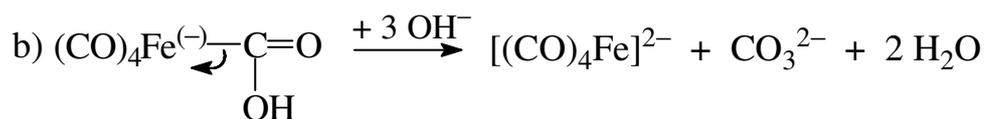
Beispiele:



Mechanismus der Basenreaktion:



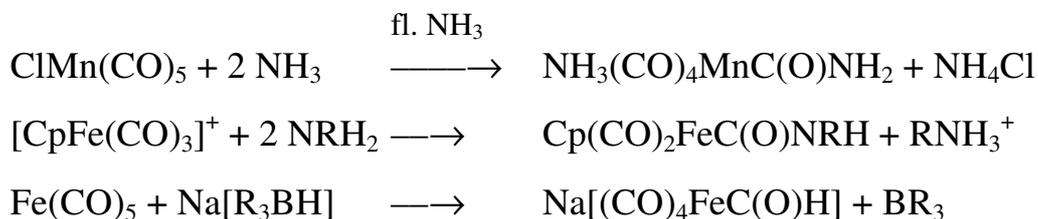
β-H-Atom, β-Eliminierung



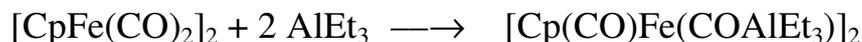
Metallo-carbonsäure instabil vgl. $\text{L}_n\text{M}-\overset{\text{C}}{\text{=}}\text{S}$ (stabiler; HSAB)
 $\begin{array}{c} \text{SR} \\ | \end{array}$

c) *Additionsreaktionen*

Die Addition von Nucleophilen am elektrophilen C-Atom von Carbonyl-liganden wird bei der Synthese von *Carben-Komplexen* (vgl. Kap. 3.1.1), *Carbonylmetallaten* (=Basenreaktion), *Carbamoyl- und Formyl-Komplexen* ausgenutzt:

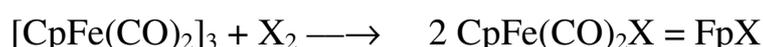
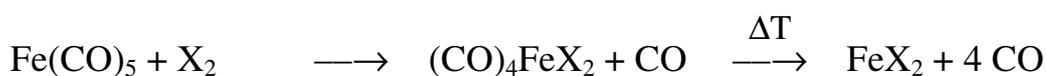


Die Addition von starken Elektrophilen erfolgt am O-Atom der Carbonyl-liganden (M–C–O–M'-Brücken):



d) *Oxidationsreaktionen (Oxidative Decarbonylierung)*

Die Oxidation von $\bar{\text{U}}\text{M}$ -Carbonylen mit Halogenen führt gezielt zu *Halogenometallcarbonylen* (vgl. Kap. 4.5.2):

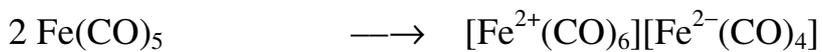


(Oxidative Spaltung einer M–M-Bindung)

Durch Luftsauerstoff werden \ddot{U} M-Carbonyle (oft unkontrolliert) über Metalle zu Oxiden oxidiert.

e) *Disproportionierungsreaktionen*

Bei der Reaktion mit starken Basen (Amine bzw. Diimine) resultieren Carbonylmetallate und \ddot{U} M-Komplex-Kationen:

f) *Insertionsreaktionen*

In die M–M-Bindung zweikerniger Carbonyle lassen sich Metalle oder ungesättigte Moleküle einschieben (inserieren):



4.2 Metallcarbonyl-Anionen (Carbonylmetallate)

4.2.1 Eigenschaften und Strukturen

Die Carbonyl-Metallate sind extrem luftempfindlich, aber thermisch stabiler als neutrale ÜM-Carbonyl-Komplexe; sie werden von den meisten ÜM-Carbonylen gebildet. Ihre Zusammensetzung folgt (meist) der 18-Elektronen-Regel; es gibt *ein- und mehrkernige* sowie *ein- und mehrwertige* Metallate (höher reduzierte Derivate) (vgl. Tab. 10 und Abb. 25):

Merke:

- a) *Typen* d^n : $n = \text{gerade}$ $n = \text{ungerade}$
 einkernige Carbonyle zweikernige Carbonyle
 – CO + 2e (Dianion) sym. Spaltung + e (Monoanion)

Tab. 10. Binäre Metallcarbonyl-Anionen.

V	VI	VII	VIII		
$V(CO)_6^-$	$Cr(CO)_5^{2-}$	$Mn(CO)_5^-$	$Fe(CO)_4^{2-}$	$Co(CO)_4^-$	$Ni_2(CO)_6^{2-}$
$V(CO)_5^{3-}$	$Cr(CO)_4^{4-}$	$Mn(CO)_4^{3-}$	$Fe_2(CO)_8^{2-}$	$Co(CO)_3^{3-}$	$Ni_3(CO)_8^{2-}$
	$Cr_2(CO)_{10}^{2-}$	$Mn_2(CO)_9^{2-}$	$Fe_3(CO)_{11}^{2-}$	$Co_3(CO)_{10}^-$	$Ni_4(CO)_9^{2-}$
	$Cr_3(CO)_{14}^{2-}$		$Fe_4(CO)_{13}^{2-}$	$Co_6(CO)_{15}^{2-}$	$Ni_5(CO)_{12}^{2-}$
					$Ni_6(CO)_{12}^{2-} D_{3d}$
$Nb(CO)_6^-$	$Mo(CO)_5^{2-}$	$Tc(CO)_5^-$	$Ru(CO)_4^{2-}$	$Rh(CO)_4^-$	–
	$Mo(CO)_4^{4-}$		$Ru_3(CO)_{11}^{2-}$	$Rh(CO)_3^{3-}$	
	$Mo_2(CO)_{10}^{2-}$		$Ru_4(CO)_{13}^{2-}$	$Rh_4(CO)_{11}^{2-}$	
	$Mo_3(CO)_{14}^{2-}$		$Ru_6(CO)_{18}^{2-}$	$Rh_6(CO)_{15}^{2-}$	
				$Rh_{12}(CO)_{30}^{2-}$	
$Ta(CO)_6^-$	$W(CO)_5^{2-}$	$Re(CO)_5^-$	$Os(CO)_4^{2-}$	$Ir(CO)_3^{3-}$	$[Pt_3(CO)_6^{2-}]_n$
	$W(CO)_4^{4-}$	$Re(CO)_4^{3-}$	$Os_3(CO)_{11}^{2-}$	$Ir_6(CO)_{15}^{2-}$	($n = 1-6$)
	$W_2(CO)_{10}^{2-}$	$Re_2(CO)_9^{2-}$	$Os_5(CO)_{15}^{2-}$		$Pt_{19}(CO)_{22}^{4-}$
		$Re_4(CO)_{16}^{2-}$	$Os_6(CO)_{18}^{2-}$		$Pt_6(CO)_{12}^{2-} D_{3h}$

b) *Isolektronische Reihen:*

11	10	9	8	7	6	5	4	NG
$Cu(CO)_4^+$	$Ni(CO)_4$	$Co(CO)_4^-$	$Fe(CO)_4^{2-}$	$Mn(CO)_4^{3-}$	$Cr(CO)_4^{4-}$			
			$Fe(CO)_5$	$Mn(CO)_5^-$	$Cr(CO)_5^{2-}$	$V(CO)_5^{3-}$		
				$Mn(CO)_6^+$	$Cr(CO)_6$	$V(CO)_6^-$	$Ti(CO)_6^{2-}$	
		$Co_2(CO)_8$	$Fe_2(CO)_8^{2-}$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Cr_2(CO)_{10}^{2-}$			

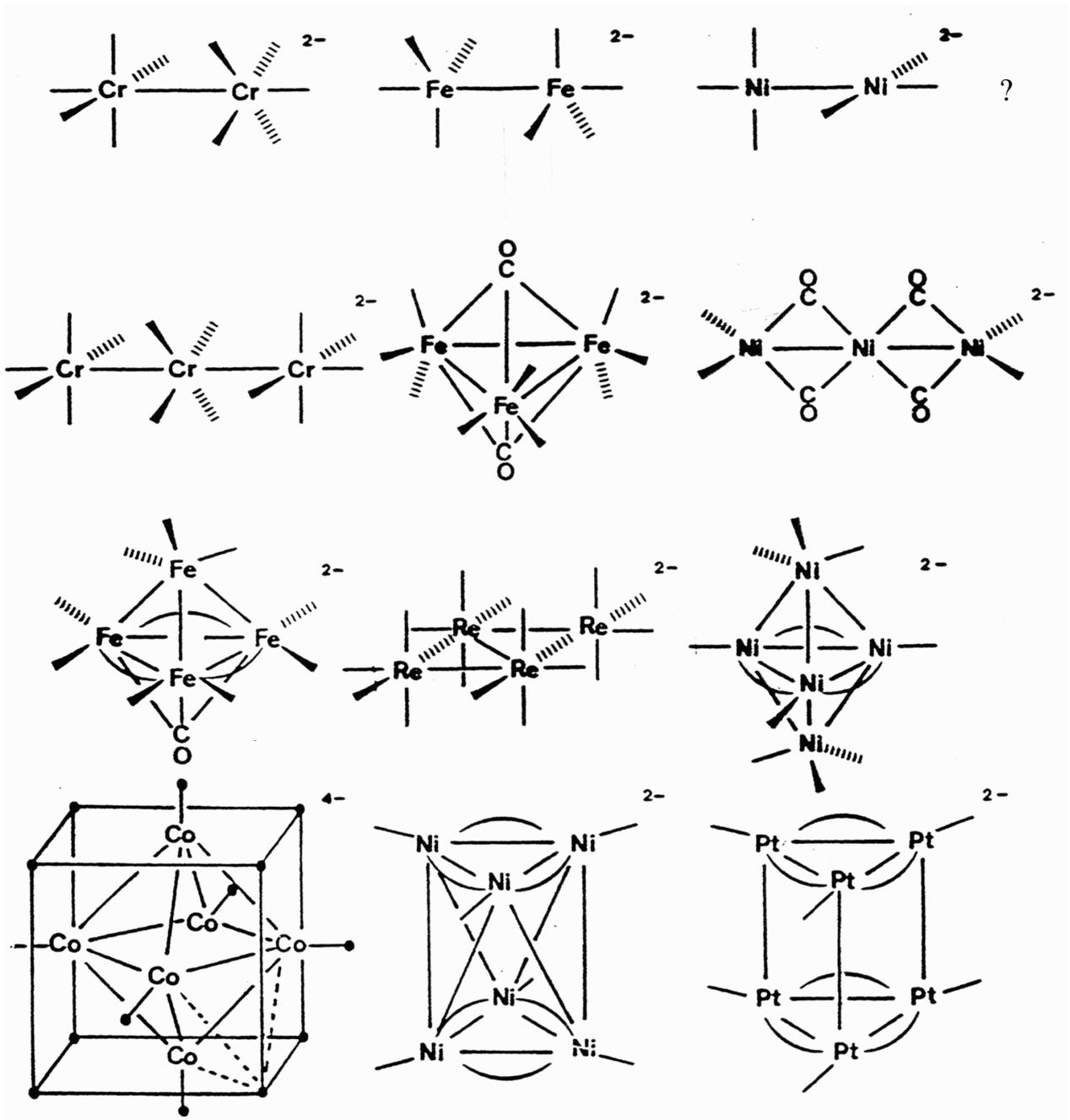
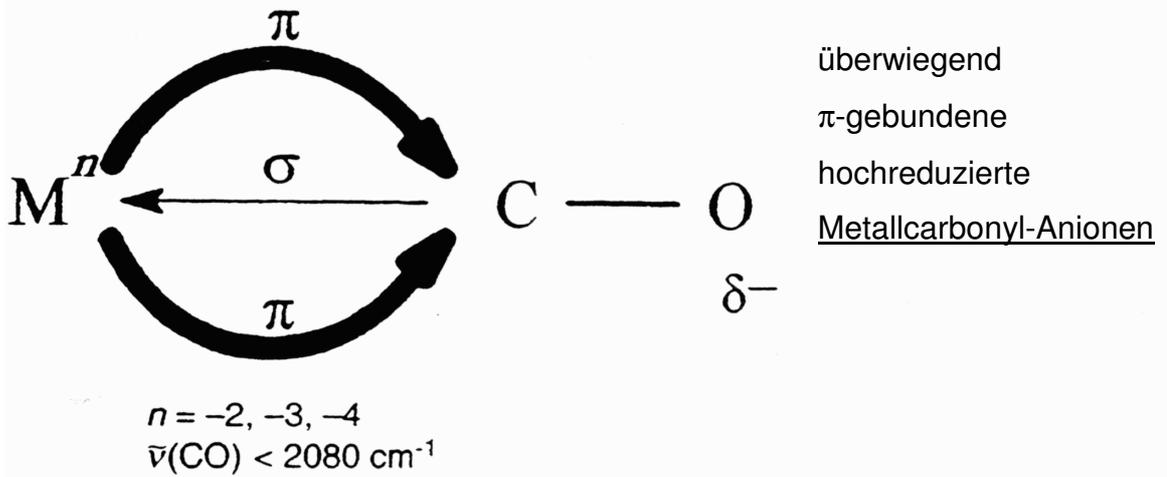
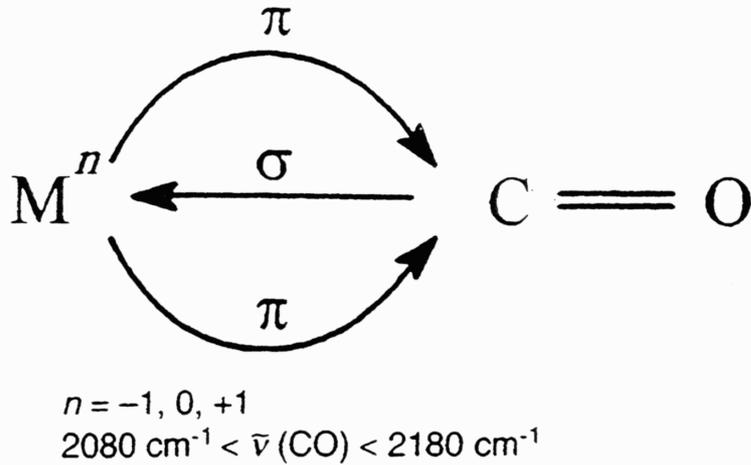


Abb. 25. Strukturen einiger Carbonylmetallate

$\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_8^{2-}$, $\text{Ni}_2(\text{CO})_6^{2-}$, $\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}^{2-}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}^{2-}$, $\text{Ni}_3(\text{CO})_8^{2-}$,
 $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}^{2-}$, $\text{Re}_4(\text{CO})_{16}^{2-}$, $\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}^{2-}$, $\text{Co}_6(\text{CO})_{14}^{2-}$; $\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}^{2-}$, $\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}^{2-}$.



typische, neutrale
Metallcarbonyle
und ...



überwiegend
 σ -gebundene
Metallcarbonyl-Kationen

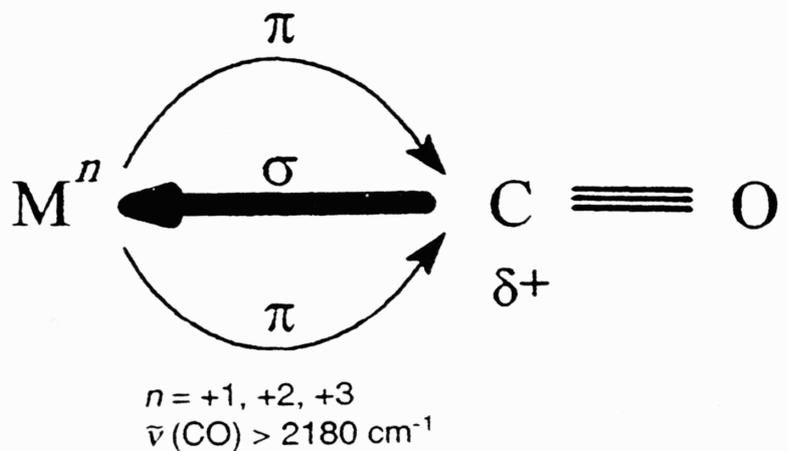
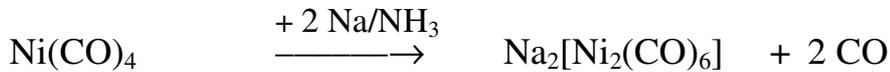
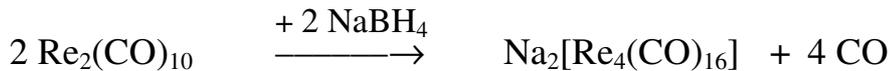
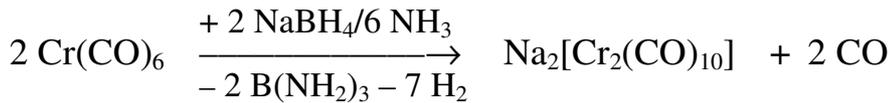


Abb. 26. Schematisches Bindungsmodell für Metallcarbonyl(derivat)e.

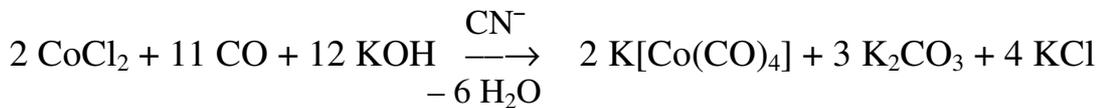
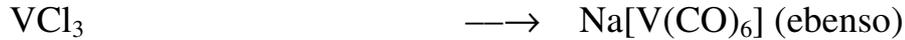
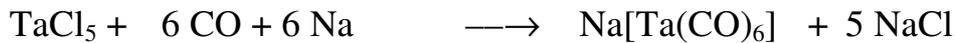
4.2.2 Darstellung der Metallate

Sie erfolgt über die *Reduktion* bzw. *Disproportionierung* von Carbonylen oder *reduktive Carbonylierung* von Metallhalogeniden:

a) Reduktion von Carbonylen



b) Totale reduktive Carbonylierung



c) Valenz-Disproportionierung von Carbonylen



4.2.3 Reaktionen der Carbonylmetallate

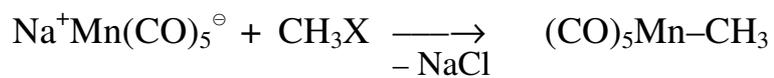
Sie können salzmetathetisch unter Bildung von *Hydrido-*, *σ-Organyl-* und *dimeren Carbonyl-Komplexen* umgesetzt werden:

a) Protonierung zu Hydridometallcarbonylen (mit nichtoxidierenden Säuren wie HAc, H₃PO₄, HCl/Ether)

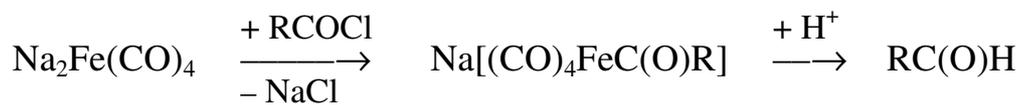


m	M	n	M
2	Fe, Ru, Os	4	Co, Rh
3	Cr, Mo, W	5	Mn, Re

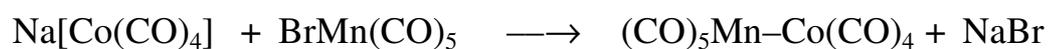
b) *Kationische Alkylierung bzw. Acylierung zu σ -Organyl-Komplexen*, vgl. Kap. 2.2.2.



Collman's Reagenz (organische Synthese)



c) *M–M-Verknüpfung mit Halogeno-Komplexen* durch Salzmetathese



4.3 ÜM-Carbonyl-Kationen

Tab. 11. Metallcarbonyle sowie Metallcarbonyl-Kationen und Anionen

Komplex- Typ	4	5	6	7	8	9	10**	11	12
1)		V(CO) ₆ M(CO) ₆ ⁻	M(CO) ₆	M ₂ (CO) ₁₀ M(CO) ₅ ⁻ M(CO) ₆ ⁺	M(CO) ₅	M ₂ (CO) ₉ M(CO) ₄ ²⁻	M ₂ (CO) ₈ M(CO) ₄ ⁻	Ni(CO) ₄	
2)	M(CO) ₆ ²⁻	M(CO) ₅ ³⁻	M(CO) ₄ ⁴⁻	Mn(CO) ₄ ³⁻ Re(CO) ₄ ³⁻	M(CO) ₃ ^{4-*}	M(CO) ₃ ³⁻ (D _{3h})			
3)					M(CO) ₆ ²⁺	Ir(CO) ₆ ³⁺	Pd(CO) ₄ ²⁺ Pt(CO) ₄ ²⁺ (D _{4h})	Cu(CO) _n ⁺ (n = 1-4) Ag(CO) _n ⁺ (n = 1-3) Au(CO) ₂ ⁺ (D _{∞h})	Hg(CO) ₂ ²⁺ (D _{∞h})

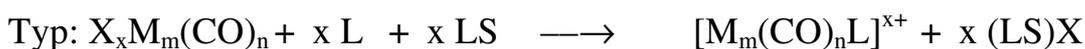
1) Typische Carbonyle; 2) Hoch-reduzierte Carbonylate; 3) Carbonyl-Kationen: Darstellung der Kationen in Supersäuren; Anionen: SO₃F⁻ und Sb₂F₁₁⁻;

* noch unbekannt, wird aber erwartet!

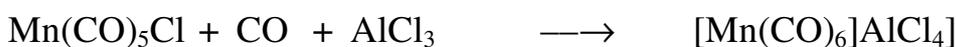
** *Merke:* kein M(CO)₄ (M = Pd, Pt); kein Ni(CO)₄²⁺;

zwar M(CO)₂Cl₂ (M = Pd, Pt), aber kein Ni(CO)₂Cl₂

Sie werden über die *Disproportionierung* von Carbonylen (vgl. Kap. 4.1.6) oder aus Halogenometallcarbonylen durch *Ligandensubstitution* (2e-Donoren) in Gegenwart starker *Elektrophiler* (= LS) dargestellt.



Beispiele:



Übersicht:

VII	VIII	I	II
M(CO) ₆ ⁺	HFe(CO) ₅ ⁺	Co(CO) ₄ L ⁺	-
M(CO) ₅ L ⁺		Co(CO) ₃ L ₂ ⁺	-
M(CO) ₄ L ₂ ⁺			Pd(CO) ₄ ²⁺ Pt(CO) ₄ ²⁺
(M = Mn, Tc, Re)			Cu(CO) _n ⁺ (n = 1-4) Ag(CO) _n ⁺ (n = 1-3) Au(CO) ₂ ⁺ Hg(CO) ₂ ²⁺

4.4 Hydridometallcarbonyle

4.4.1 Eigenschaften und Strukturen

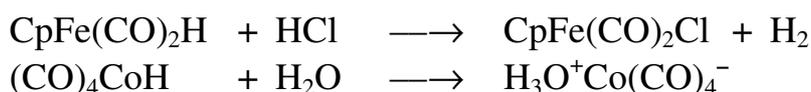
In Hydrido-Komplexen liegt eine $\ddot{M}-H$ -Bindung vor, das H-Atom nimmt einen Koordinationsplatz ein; eine Übersicht der wichtigsten Hydrido-Carbonylkomplexe (und -derivate) ist in Tab. 12 und Abb. 26 wiedergegeben.

Beweise für die $\ddot{M}-H$ -Bindung ($E \approx 250$ kJ/Mol):

IR: $\nu(MH)$ [cm^{-1}]	1H -NMR: δ [ppm]	$^1J_{MH}$ [Hz]	M–H [pm]
1700 – 2000	$0 \leq \delta \leq -50$	RhH: 20	150 – 170
1200 – 1600 (MD)	Hochfeld-NMR-	WH: 30-80	Neutronen- u.
Isotopieeffekt	Signal	PtH: 1000	Röntgenbeugung

Merke:

a) Bezeichnung basiert nur auf Oxidationszahl-Formalismus, Reaktivität ist dagegen sehr unterschiedlich (*protisch bis hydridisch*):



Tab. 12. Einige Hydrido-Carbonyl-Komplexe

V	VI	VII	VIII		
HV(CO) ₆	H ₂ Cr(CO) ₅	HMn(CO) ₅	H ₂ Fe(CO) ₄	HCo(CO) ₄	H ₂ Ni ₂ (CO) ₆
H ₃ V(CO) ₃	HCr(CO) ₅ ⁻	H ₂ Mn ₂ (CO) ₉	HFe(CO) ₄ ⁻	HCo ₃ (CO) ₉	H ₂ Ni ₃ (CO) ₈
	HCr ₂ (CO) ₁₀ ⁻	H ₃ Mn ₃ (CO) ₁₂	H ₂ Fe ₂ (CO) ₈	HCo ₆ (CO) ₁₅ ⁻	H ₂ Ni ₄ (CO) ₉
			H ₂ Fe ₃ (CO) ₁₁		
			H ₂ Fe ₄ (CO) ₁₃		
		HTc(CO) ₅	H ₂ Ru(CO) ₄	HRh(CO) ₄	
			H ₂ Ru ₃ (CO) ₁₂	Rh ₁₃ (CO) ₂₄ H ₃ ²⁻	
			H ₄ Ru ₄ (CO) ₁₂		
			H ₂ Ru ₄ (CO) ₁₃		
			H ₂ Ru ₆ (CO) ₁₈		
		HRe(CO) ₅	H ₂ Os(CO) ₄	HIr(CO) ₄	
		H ₃ Re ₃ (CO) ₁₂	H ₂ Os ₂ (CO) ₈	H ₂ Ir ₆ (CO) ₁₅	
		H ₄ Re ₄ (CO) ₁₂	H ₂ Os ₃ (CO) ₁₂		
			H ₂ Os ₄ (CO) ₁₃		
			H ₂ Os ₅ (CO) ₁₅		
			H ₂ Os ₅ (CO) ₁₆		
			H ₂ Os ₆ (CO) ₁₈		

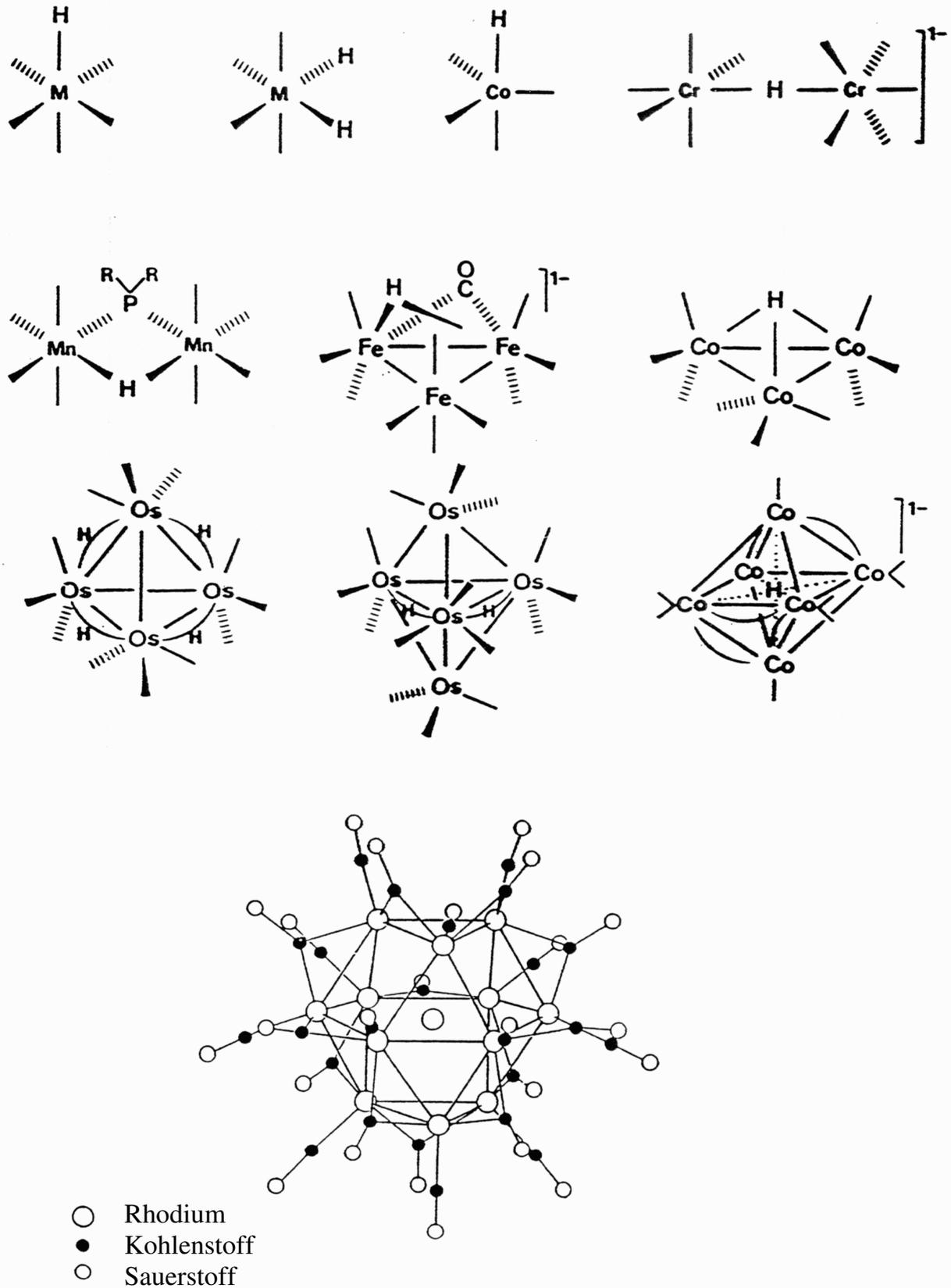


Abb. 26. Strukturen einiger Hydrido-Carbonyl-Komplexe

$(\text{CO})_5\text{MH}$, $(\text{CO})_4\text{MH}_2$, $(\text{CO})_4\text{CoH}$, $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]^-$, $[(\text{CO})_4\text{Mn}]_2\text{PR}_2(\text{H})$,
 $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$, $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{H}$, $\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_4$, $\text{H}_2\text{Os}_5(\text{CO})_{15}$, $(\text{CO})_{15}\text{Co}_6\text{H}^-$ und
 $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_3]^{2-}$.

b) Beachtliche Säurestärke (trotz geringer Löslichkeit in Wasser)

c) Stabilitätszunahme bei Phosphan-Substitution

Beispiele:

ÜM-Hydrid	pK _S	ÜM-Hydrid	Fp.
HMn(CO) ₅	7	HMn(CO) ₅	-25°C
H ₂ Fe(CO) ₄	4,5	HMn(CO) ₄ PPh ₃	137°C
HCo(CO) ₄	1		

4.4.2 Darstellung der Hydrido-Komplexe

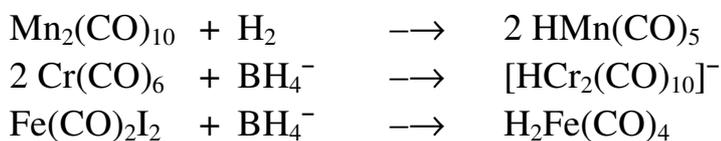
a) *Protonierung von Carbonylmetallaten* (mit nichtoxidierenden Säuren wie H₃PO₄, HAc, HCl/Ether, vgl. Kap. 4.2.3):



b) *Reduktive Carbonylierung von Metallen* (mit Wasserstoff). Wichtig bei der Oxo Synthese oder Hydroformylierung von Alkenen

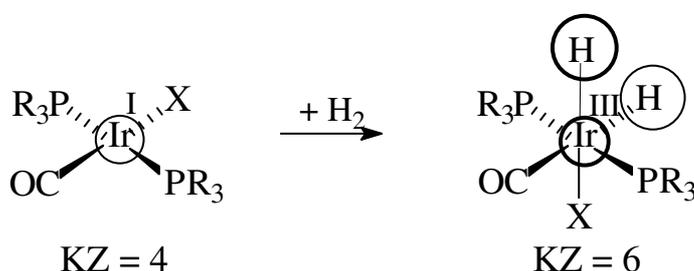


c) *Reduktion von Carbonyl(derivat)en*

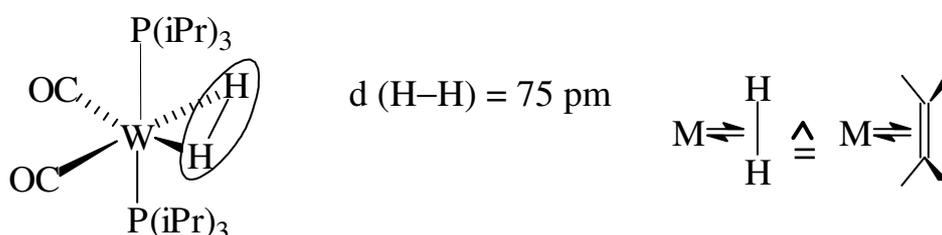


d) *Oxidative Addition von H₂*

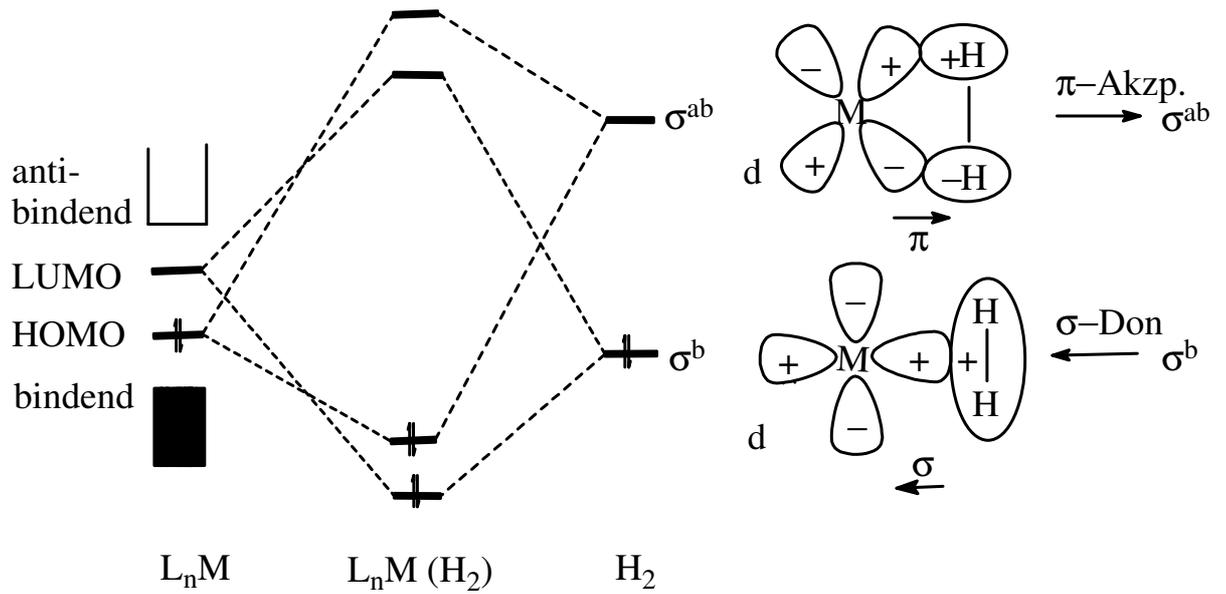
i) Bildung von *Dihydrido-Komplexen* (eigentliche oxidative Addition)



ii) Bildung von η^2 -Dihydrogen-Komplexen (H₂-Koordination, Kubas, 1984)

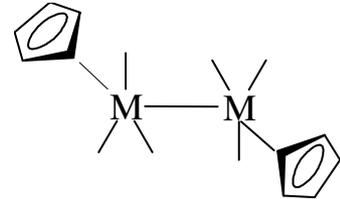
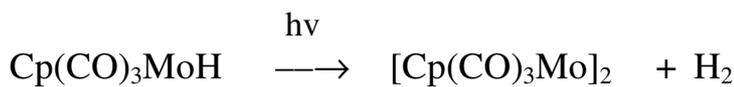
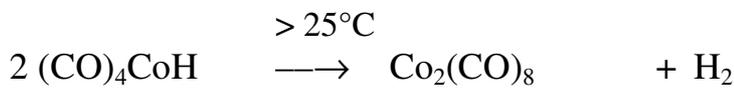
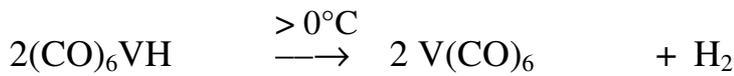


MO-Schema:

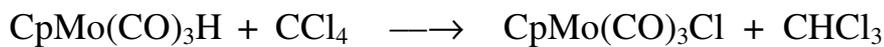


4.4.3 Reaktionen der Hydrido-ÜM-Komplexe

a) Zersetzung unter H_2 -Entwicklung



b) Wasserstofftransfer

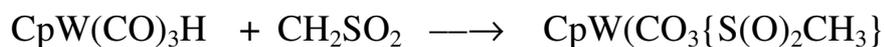


c) Insertionsreaktionen ungesättigter Moleküle (Alkene, Alkine bzw. Sulfen)

i) unter Bildung von M-C-Bindungen (vgl. 2.2.3)



ii) unter Bildung von Sulfinato-S-Komplexen



4.5 Halogenometallcarbonyle = Metallcarbonylhalogenide

4.5.1 Eigenschaften und Strukturen

Carbonylmetallhalogenide sind von den meisten ÜM bekannt, auch von solchen, die keine neutralen binären Carbonyle bilden, z.B. von Pd, Pt, Cu, Ag, Au. Ihre Zusammensetzung folgt der 18- bzw. 16-Elektronenregel; eine Übersicht findet sich in Tab. 13, einige Strukturen von Carbonylhalogeniden sind in Abb. 27.

Tab. 13. Einige wichtige Metallcarbonylhalogenide (X = Cl, Br, I).

VI	VII	VIII		I	
Cr(CO) ₅ I	Mn(CO) ₅ X	Fe(CO) ₄ X ₂	Co(CO) ₄ I	–	COCuX
Cr ₂ (CO) ₁₀ X (para)	[Mn(CO) ₄ X] ₂ Mn(CO) ₃ F ₃	[Fe(CO) ₄ I] ₂ [Fe(CO) ₃ X ₂] ₂			
Mo(CO) ₄ X ₂ [Mo(CO) ₄ I] ₂	Tc(CO) ₅ X	Ru(CO) ₄ X ₂ [Ru(CO) ₃ X ₂] ₂ Ru(CO) ₃ F ₃ [Ru(CO) ₃ F ₂] ₄	[Rh(CO) ₂ X] ₂	[COPdX ₂] ₂	
W(CO) ₄ X ₂	Re(CO) ₅ X [Re(CO) ₄ X] ₂	Os(CO) ₄ X ₂ [Os(CO) ₃ X ₂] ₂ [Os(CO) ₄ X] ₂ Os ₃ (CO) ₁₂ X ₂	Ir(CO) ₃ X Ir(CO) ₂ X ₂ Ir(CO) ₂ X ₃ Ir(CO) ₃ X ₃	Pt(CO) ₂ X ₂ [COPtX ₂] ₂	COAuCl

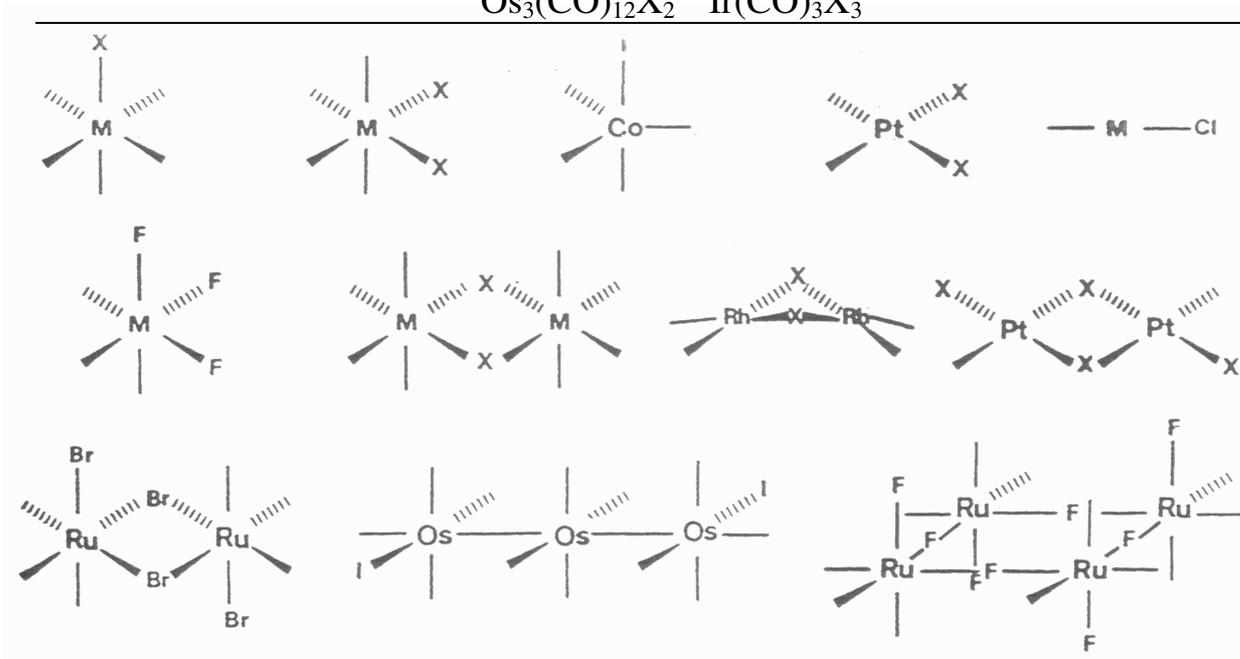


Abb. 27. Strukturen einiger Halogenmetallcarbonyle

(CO)₅MX (X = Cl, Br, I; M = Mn, Re; X = I: M = Cr), (CO)₄MX₂, (CO)₄CoI, (CO)₂PtX₂, OCMCl (M = Cu, Au), (CO)₃MF₃ (M = Re, Ru), M₂(CO)₈X₂, [(CO)₂RhCl]₂, [COPtX₂]₂, [(CO)₃RuBr₂]₂, Os₃(CO)₁₂I₂, [(CO)₃RuF₂]₂.

Besonderheiten

a) Stets Halogenbrücken (als 3 e-Donoren) in mehrkernigen Komplexen

b) Stabilitätszunahme bei Phosphansubstitution

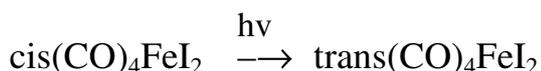
Gute Katalysatoren:

trans(Ph₃P)₂Ir(CO)Cl Vaska

(Ph₃P)₃RhCl Wilkinson

c) Kaum monomere Carbonylfluoride, in Clustern eher bekannt

d) cis-trans-Isomerisierung



c) Relativ hohe $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen wegen positiver Ladung am ÜM

d) *Merke:* Es gibt:

zwar Ni(CO)₄, aber kein M(CO)₄ (M = Pd, Pt)

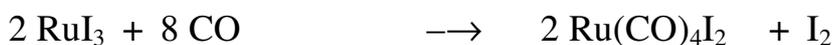
zwar [(CO)MX₂]₂, aber kein [(CO)NiX₂]₂

zwar (CO)₂PtX₂, aber kein (CO)₂NiX₂

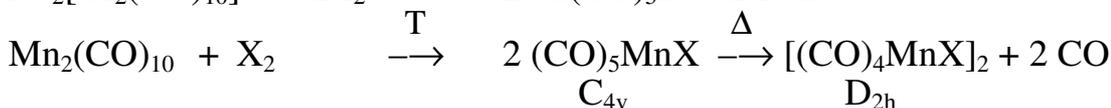
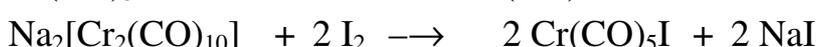
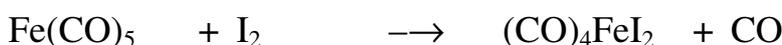
Gründe: Elektronenkonfiguration und Ionisierungspotential

4.5.2 Darstellung der Carbonylhalogenide

a) *Partielle reduktive Carbonylierung von ÜM-Halogeniden*

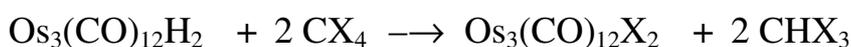


b) *Oxidative Halogenierung von Metallcarbonyl(derivat)en*

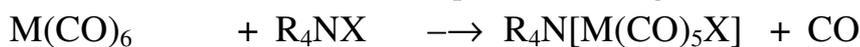


(CO) ₅ MnX	T[°C]	Δ[°C]	ν(CO) (A ₁ (a)) [cm ⁻¹]
Cl	0	50	2138 s
Br	50	70	2133 s
I	100	120	2125 s

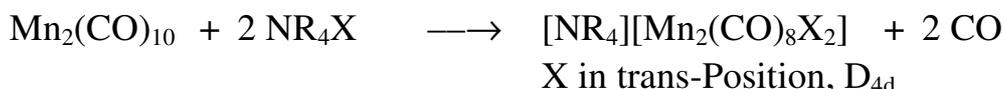
c) *Halogenierung von Hydridometallcarbonylen (H-Cl-Transfer)*



d) *Substitution von CO mit (komplexen) Halogeniden*

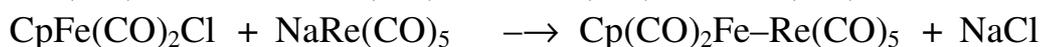
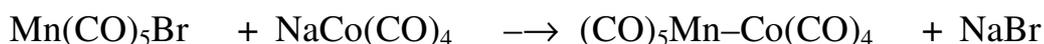


(M = Cr, Mo, W; X = Cl, Br, I)

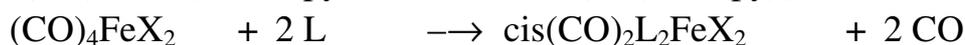
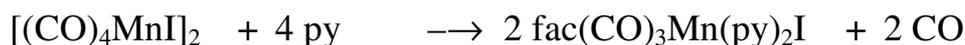


4.5.3 Reaktionen der Carbonylhalogenide

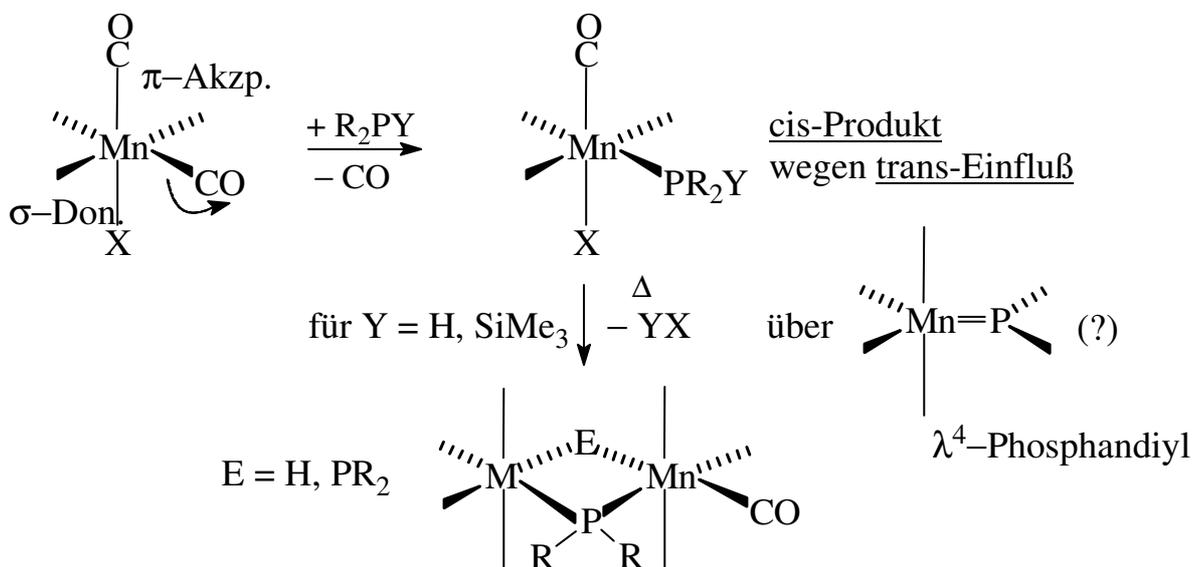
a) *Salzmetathese mit Ü-Metallaten zu Dimeren (M–M-Bindungen)*



b) *Substitution von CO- gegen Phosphan-Liganden in cis- bzw. fac-Position wegen des trans-Effektes*



c) *Stereoselektive Substitution von $(CO)_5MnX$ (X = Cl, Br, I) mit Phosphanen R_2PY (Y = H, SiMe₃, R', X)*



4.6 Chalkogenocarbonyl-Komplexe

Die homologen Moleküle CX (X = S, Se, Te) sind sehr instabil, lassen sich aber in der schützenden Koordinationssphäre von ÜM als Liganden aufbauen (Komplexstabilisierung, vgl. Tab. 14, Abb. 28).

Tab. 14. Einige wichtige Thiocarbonyl-Komplexe.

VI	VII	VIII		
(CO) ₅ MCS	CpMn(CS) ₃	(CO) ₄ FeCS	CpCo(CS) ₂	Ni(CS) ₄
(M = Cr, Mo, W)	Cp(CO)Mn(CS) ₂	[Cp(CO)MCS] ₂	[CpCo] ₃ (CS) ₂	
	Cp(CO) ₂ MnCS	(M = Fe, Ru)		
	[Cp(NO)MnCS] ₂			

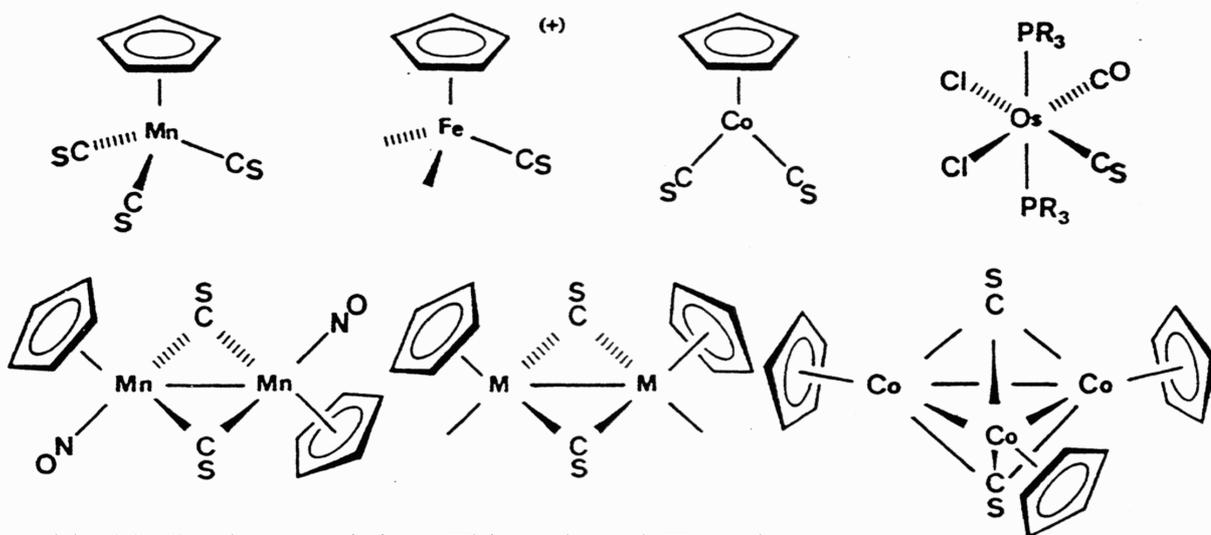


Abb. 28. Strukturen einiger Thiocarbonyl-Komplexe.

Merke:

a) CS(e) ist ein besserer σ -Donor- π -Akzeptorligand als CO:

$$\text{Abstand: } M-C_{CS} \leq M-C_{CO} \quad \nu(CS): \quad CS_{\text{Matrix}}: 1274 \text{ cm}^{-1}$$

$$M-C_{CS_e} \leq M-C_{CS} \quad CS\text{-Kompl.}: 1100\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$$

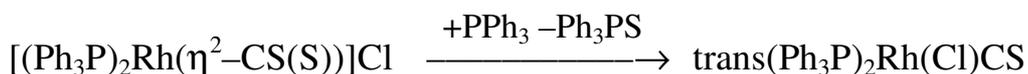
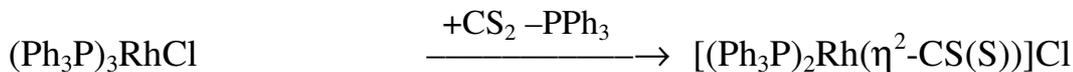
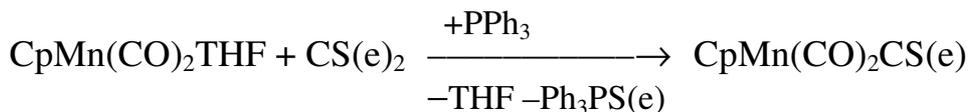
b) CO wird durch Phosphane leichter substituent als CS(e)

c) Kaum binäre Thiocarbonyl-Komplexe (nur Ni(CS)₄)

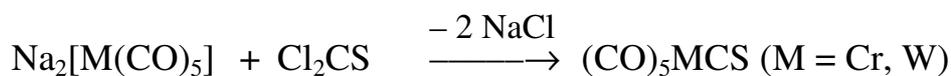
d) Bevorzugte μ_2 -CS-Brücken-Funktion

Darstellung erfolgt aus Carbondisulfid oder mit Thiophosgen:

a) *Partielle Desulfurierung von CS₂* (meist mit Phosphanen)



b) *Salzmetathese mit C(S)Cl₂*



4.7 Cyano-Komplexe

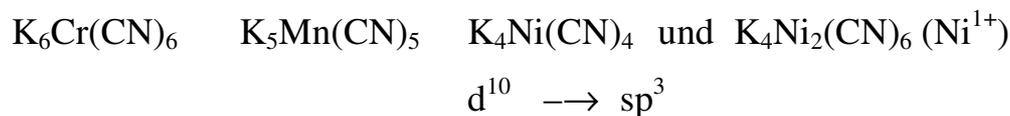
Das Cyanid-Anion ist isoelektronisch zu CO, wegen negativer Ladung aber schwächerer π -Akzeptorligand als CO; bei Komplexierung resultiert eine langwellige Verschiebung der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$:

Verbindung	$\nu(\text{CN})$ [cm^{-1}]
KCN	2180
CN-Komplexe	1900 – 2200

Besonderheiten

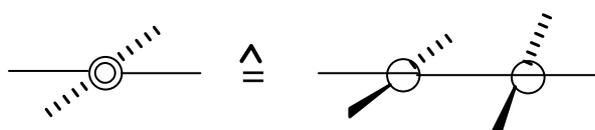
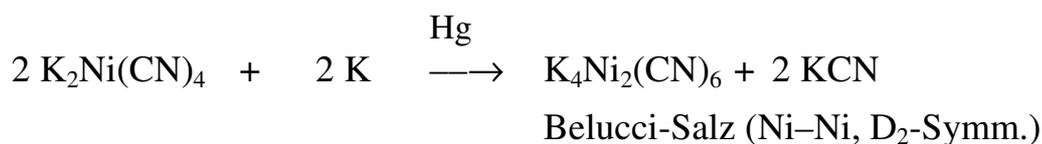
a) CN^- komplexiert ÜM in niedrigen und höheren Oxidationsstufen

b) Es gibt nur wenige CN-Komplexe mit ÜM der *Oxidationsstufe 0*:



c) Es treten lineare und gewinkelte $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}'$ -Brücken auf

Darstellung erfolgt durch Reduktion (mit K/Hg oder K/ $\text{NH}_3(\text{fl})$) von „normalen“ Cyano-Komplexen (mit ÜM in höheren Oxidationsstufen):



4.8 Isonitril-Komplexe

Der Isonitrilligand $C\equiv N-R$ ist ebenfalls isoelektronisch zum CO-Liganden und bildet eine Reihe *strukturell analoger* Komplexe, die in Tab. 15 zusammengefaßt sind; es gibt auch Carbonyl-, Cyclopentadienyl- und Halogeno-Derivate.

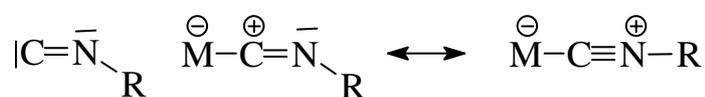
Tab. 15. Einige binäre Isonitril-Komplexe.

VI	VII	VIII	I
$Cr(CNR)_6$	$Mn(CNR)_6^+$	$Fe(CNR)_5$ $Fe(CNR)_6^{2+}$	$Co(CNR)_5^+$ $Co_2(CNR)_8$
$Mo(CNR)_6$		$Ru(CNR)_5$ $Ru_2(CNR)_9$	$Ni(CNR)_4$ $Pd(CNR)_4$ $Ag(CNR)_2^+$ $Ag(CNR)_4^+$
$W(CNR)_6$	$Re(CNR)_6^+$	$Ir(CNR)_4^+$	$Au(CNR)_4^+$

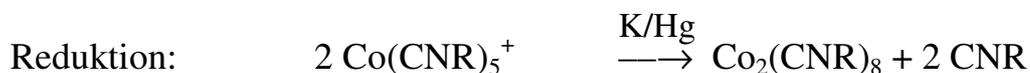
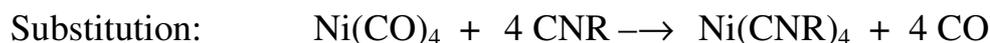
Besonderheiten (im Vergleich zu CO)

- Beachtlich viele kationische Isonitril-Komplexe (höhere Oxidationsstufen)
- Keine anionische Isonitril-Komplexe
- Kaum mehrkernige Isonitril-Komplexe (geringe Neigung zu μ_2 -CNR-Brücken)
- Meist lineare M–C–N–R-Einheiten (Rückbindung erfolgt in orthogonale π^{ab} -MO's, wodurch der Grund zur Abwinkelung entfällt)
- Sowohl lang- als auch kurzweilige Verschiebung von $\nu(C=N)$ [cm^{-1}]:

CNR	$Ni(CNR)_4$	$Ag(CNR)_4^+$	(R = p- $CH_3C_6H_4$)
2163	2065	2177	$\nu(C=N)$ [cm^{-1}]
	2033	2136	



Darstellung erfolgt durch direkte *Substitutions-, Disproportionierungs- oder Reduktionsreaktionen* (von $\ddot{U}M$ -Isonitril-Kationen)



4.9 Nitrosyl-Komplexe

4.9.1 Strukturen und Bindungsverhältnisse

NO besitzt 1 Elektron mehr als CO (im $2\pi^{\text{ab}}$ -MO, BO = 2,5), zeigt ähnliches Ligandenverhalten wie CO, besitzt aber bessere σ -Donor- π -Akzeptoreigenschaften als CO; Übersicht der NO-Komplexe in Tab. 16.

Beweise:

Abstände: $M-N_{\text{NO}} \leq M-C_{\text{CO}}$

Valenzfrequenzdepression: $\delta\nu(\text{NO}) \geq \delta\nu(\text{CO})$

Substituierbarkeit: $M-\text{NO} \leq M-\text{CO}$

Es gibt lediglich einen gesicherten *binären NO-Komplex*: $\text{Cr}(\text{NO})_4$ (T_d)
(daneben $\text{Co}(\text{NO})_3$ (C_{3v}) ?)

Tab. 16. Die wichtigsten Nitrosyl-Komplexe (vgl. Abb. 29).

V	VI	VII	VIII		
$\text{V}(\text{CO})_5\text{NO}$	$\text{Cr}(\text{NO})_4$	$\text{MnCO}(\text{NO})_3$	$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$	$\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
$\text{CpV}(\text{NO})_3^+$	$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NO})_2$	$\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NO}$	$[\text{CpFeNO}]_2$	$[\text{CpCoNO}]_2$	CpNiNO
$\text{CpVCO}(\text{NO})_2$	$[\text{M}^1]\text{NO}$	$[\text{M}^1]\text{NO}^+$	$[\text{M}^2](\text{NO})_2^+$	$[\text{M}^2](\text{CO})\text{NO}^+$	
	$\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{Cl}$				
	$[\text{CpCr}(\text{NO})_2]_2$				

$[\text{M}^1] = \text{CpM}(\text{CO})_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$); $[\text{M}^2] = (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MCl}$ ($M = \text{Ru}, \text{Rh}$)

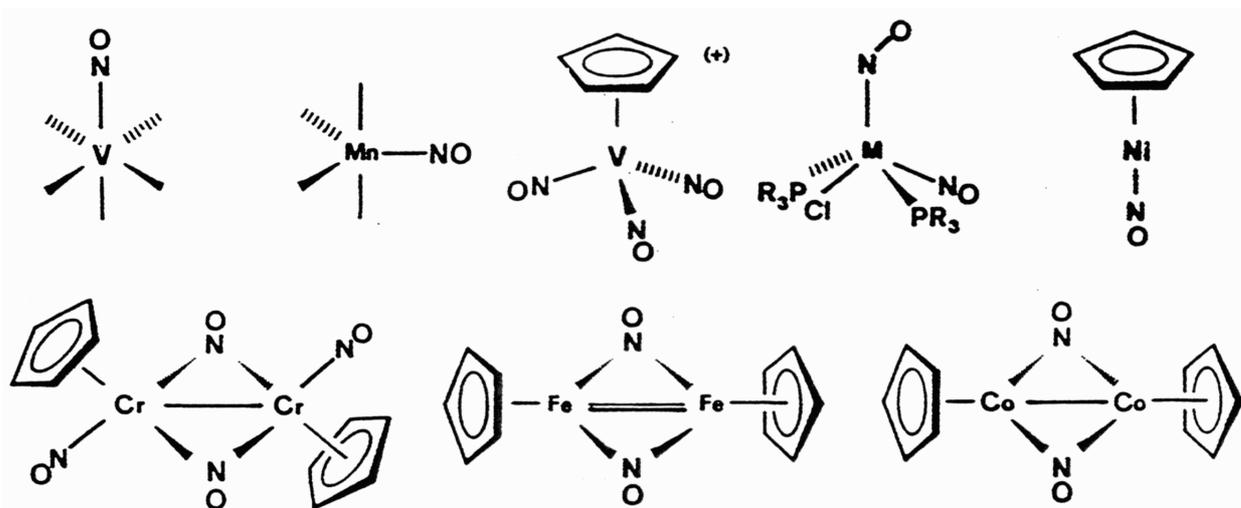


Abb. 29. Strukturen einiger NO-Komplexe.

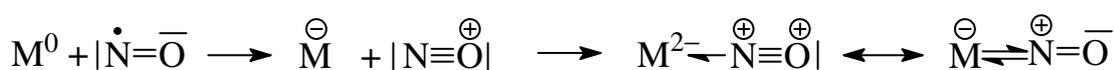
Isoelektronische Reihen

Cr(NO) ₄	Mn(NO) ₃ CO	Fe(NO) ₂ (CO) ₂	CoNO(CO) ₃	Ni(CO) ₄
T _d	C _{3v}	C _{2v}	C _{3v}	T _d
V(CO) ₂ (NO) ₃	Cr(CO) ₃ (NO) ₂	Mn(CO) ₄ NO	Fe(CO) ₅	
?	C _{2v} ?	C _{2v}	D _{3h}	
V(CO) ₅ NO	Cr(CO) ₆			
C _{4v}	O _h			

Besonderheiten

a) NO ist normalerweise ein 3e-Donator ⇒ terminal linear:

M–N–O = 160 – 180° (sp-Hybrid)

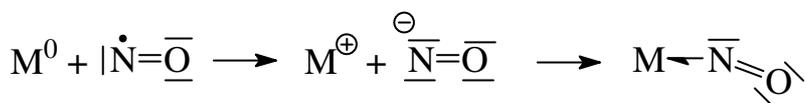


(NO⁺ isoelektronisch zu CO)

Formale Ligandenfunktion: 2 NO = 3 CO

b) NO ist auch ein 1e-Donator ⇒ terminal gewinkelt:

M–N–O = 120 – 140° (sp²-Hybrid)



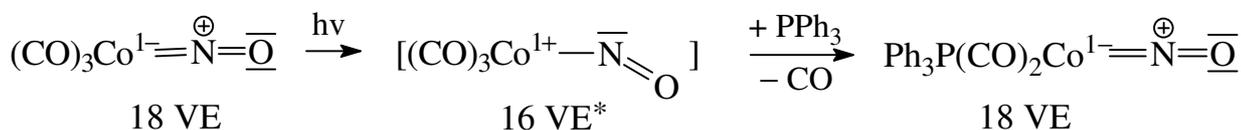
(NO⁻ isoelektronisch zu O₂)

Formale Ligandenfunktion: 2 NO = 1 CO

c) ν(NO)-Frequenzen in IR-Spektren:

Verbindung	ν(NO) [cm ⁻¹]
NO _g	1878
NO ⁺ -Salze	2200 – 2300
η ¹ -NO (3e/terminal)	1700 – 1900
η ¹ -NO (1e/terminal)	1500 – 1700
μ ₂ -NO	1400 – 1500
μ ₃ -NO	1300 – 1400

d) Strukturumwandlung MNO_{linear} → MNO_{gewinkelt} ist durch intramolekulare Redoxreaktion (2e_M → 2e_{NO}) möglich:



e) Roussinsche Salze (Abb. 30):

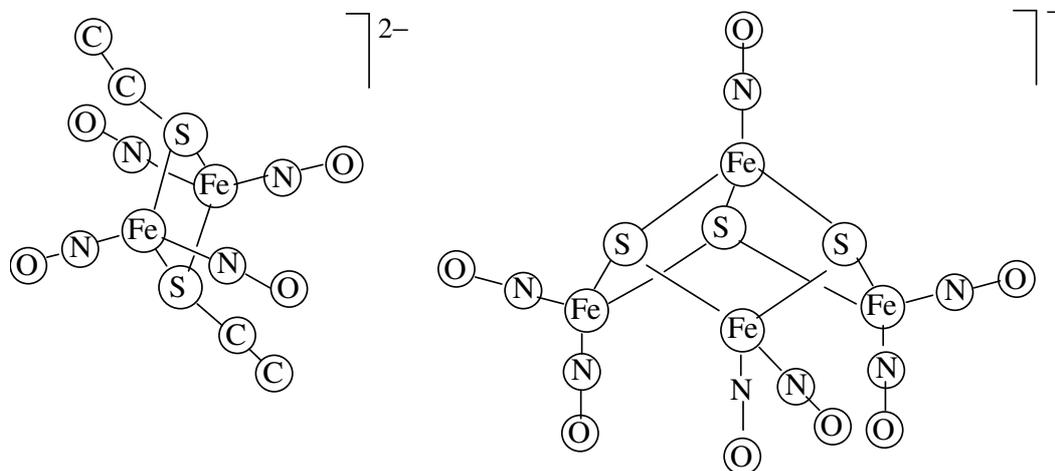
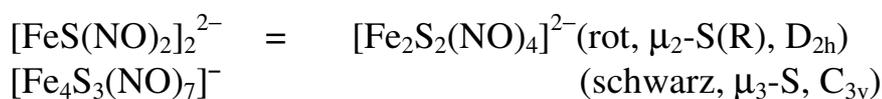
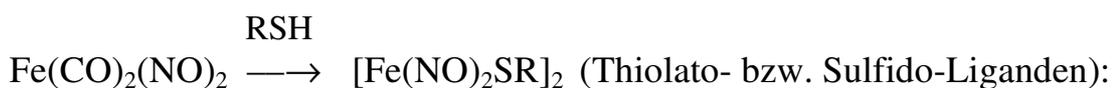
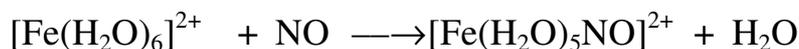


Abb. 30. Strukturen der Roussinschen Salze

f) Nitrosylverschiebungssatz von Seel:



g) Der braune Ring:



Es ist eine Fe^{3+} -Verbindung:

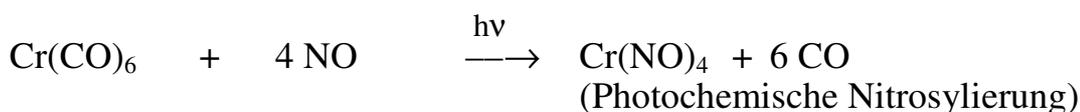
$$\nu(\text{NO}) = 1745 \text{ cm}^{-1} (\text{NO}^-)$$

$$\mu_{\text{eff}} = 3.90 \text{ B.M. (d}^7\text{-high-spin) und Mössbauer-Spektrum}$$

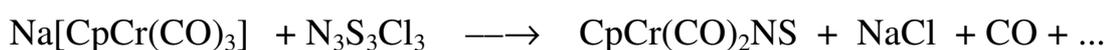
4.9.2 Darstellung

Darstellung erfolgt durch *direkte Substitution* von Carbonylliganden oder *Salzmetathese* zwischen Metallaten und Nitrosylchlorid bzw. Trithiazylchlorid (für NS-Liganden):

a) *Direkte Substitution*



b) *Salzmetathese*



4.10 Trifluorphosphan-Komplexe

Trifluorphosphan $\text{P}\equiv\text{F}_3$ wird wegen seiner ähnlichen kritischen Daten und Ligandeneigenschaften häufig als anorganisches Kohlenmonoxid $\text{C}\equiv\text{O}$ bezeichnet. Es treten die *gleichen Komplex Typen* wie in der Carbonylchemie auf; ihre Zusammensetzung gehorcht der 18-Elektronenregel, sie sind meist stabiler als die analogen ÜM -Carbonyle, haben *ähnliche* Eigenschaften, Darstellungsmethoden und Reaktionsweisen. Weitere Phosphanliganden mit sinkender π -Acidität sind $\text{PCl}_3 > \text{P}(\text{CF}_3)_3 > \text{P}(\text{OR})_3 > \text{PR}_3$.

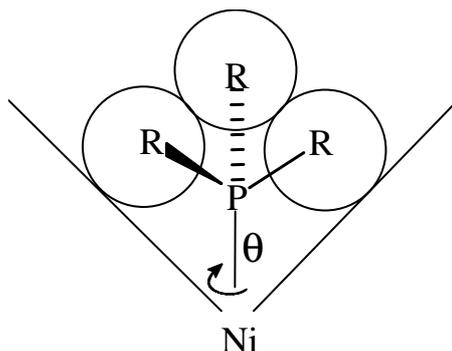
Besonderheiten:

- a) PF_3 besitzt bessere σ -Donor- π -Akzeptor-Eigenschaften als CO :
 - i) dreibindiger Phosphor besitzt freies σ^{nb} -MO für σ -Donor- und leere d_π -AO's für π -Akzeptor-Bindung
 - ii) Substituent F bewirkt durch seine Elektronegativität einerseits geringere Nucleophilie, andererseits stärkere π -Acidität
- b) Die π -Acidität ist auf eine d_π - d_π -Akzeptor-Bindung zurückzuführen
- c) Bei Komplexierung treten wegen Konkurrenz zweier π -Akzeptorbindungen ($\text{M}\rightarrow\text{P}\leftarrow\text{F}$) sowohl *kurz-*, als auch *langwellige* Verschiebungen der $\nu(\text{PF})$ -Frequenzen auf:

Verbindung	$\nu(\text{PF})$ [cm^{-1}]	
$\text{PF}_3(\text{g})$	892, 848 ($\text{C}_{3v}, \text{A}_1 + \text{E}$)	
$\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$	916, 851	Zunahme, $\text{P}\leftarrow\text{F}$
$\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$	961, 917, 907, 867	Zunahme, $\text{P}\leftarrow\text{F}$
$\text{Ir}(\text{PF}_3)_4^-$	830, 811	Abnahme, $\text{M}\rightarrow\text{P}$
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{PF}_3)_2$	815, 800	Abnahme, $\text{M}\rightarrow\text{P}$

- d) *Tolman-Winkel* θ = sphärischer Kegelwinkel als sterischer Parameter von Phosphanliganden, wird zum *Maßschneidern* von Katalysatoren benutzt:

Phosphan	PMe_3	PEt_3	PPh_3	PCy_3	P^tBu_3
θ°	118	132	145	170	182



4.11 Distickstoff-Komplexe

N_2 ist isoelektronisch zu CO , CN^- , NO^+ und C_2H_2 ; im Zusammenhang mit der N_2 -Assimilation (N_2 -Fixierung) und dem *Haber-Bosch-Verfahren* spielt die Suche nach geeigneten Modellverbindungen und -reaktionen eine große Rolle. N_2 ist ein schwächerer σ -Donor- π -Akzeptor-Ligand als CO (stabiles σ^b und labiles π^{ab} -MO); dadurch sind N_2 -Komplexe instabiler als CO -Komplexe.

Tab. 17. Einige bekannte Distickstoff-Komplexe (vgl. Abb. 30)

VI	VII	VIII
$(dppe)_2M(N_2)_2$ (M = Mo, W)	$CpMn(CO)_2N_2$ $(dppe)_2ClReN_2$	$[(Ph_3P)_2(CO)_2Fe]_2N_2$ $t(Ph_3P)_2ClMnN_2$ (M = Rh, Ir) $(Ph_3P)_3HCoN_2$
	$[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ $c[(NH_3)_4M(N_2)_2]^{2+}$ (M = Ru, Os) $[{(NH_3)_5Ru}_2N_2]^{4+}$	

* $[Li_6Ni_2N_2]_2 = [(PhLi)_6Ni_2N_2(Et_2O)_2]_2$; dppe = 1,2-Diphenylphosphinoethan

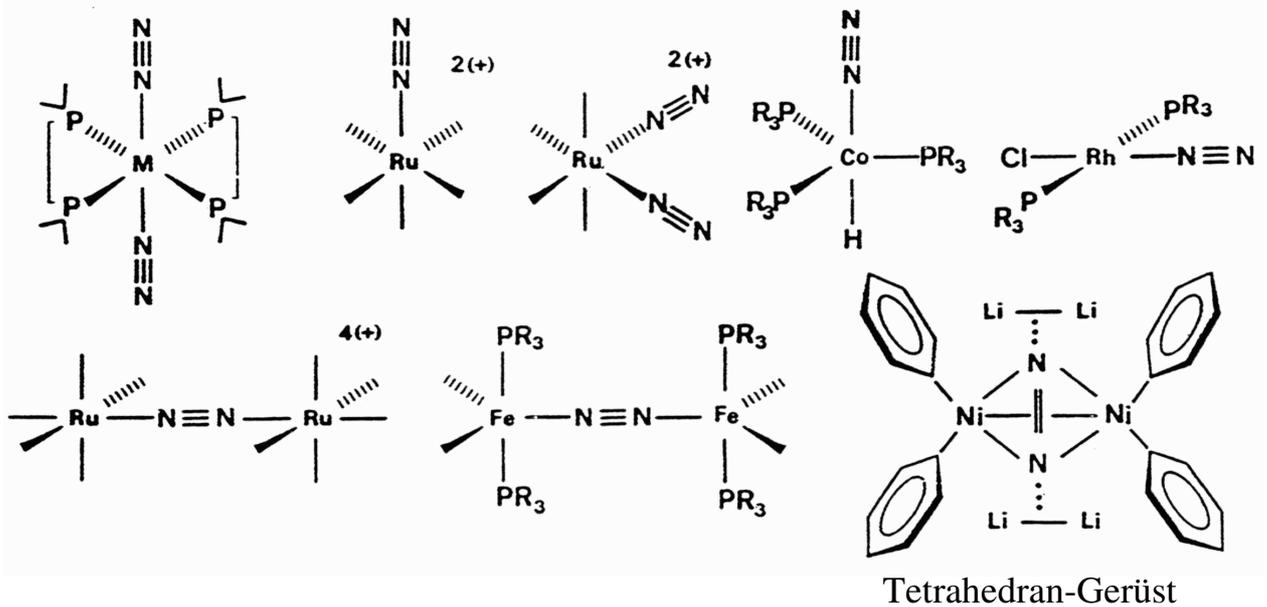


Abb. 30. Strukturen einiger Distickstoff-Komplexe.

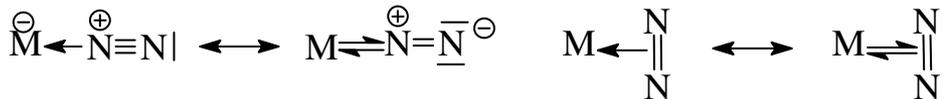
Besonderheiten

a) Es gibt keine binären N₂-Komplexe (N₂ = Diazin)

b) Sowohl *end-on*- als auch *side-on*-Ligandenfunktionen:

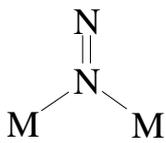
end-on (η^1 -N₂)
wie CO, CN⁻, NO⁺ usw.

side-on (η^2 -N₂)
wie Ethin C₂H₂

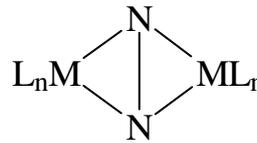


c) Es treten nur lineare M–N=N–M'-Brückenfunktionen auf,

keine, aber tetraedrische und tetragonal-planare Komplexe



M = Ni

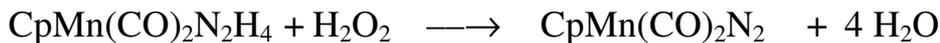
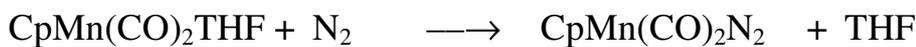
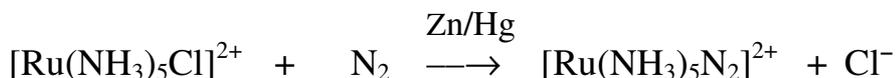


M = Zr

d) IR-Frequenzen [cm⁻¹] und Abstände [pm].

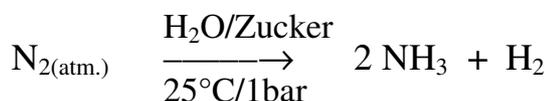
Ligandenfunktion	$\nu(\text{N}_2)$	N–N
N _{2(g)}	2331 (im Raman)	110
η^1 -N ₂	2000-2200	110-112
μ_2, η^1 -N ₂ (linear)	1600-2100 (M = M', im Raman)	110-120
η^2 -N ₂	≤ 2000	?
μ_2, η^2 -N ₂ (T _d)	≤ 2000	134
(D _{4h})		155

Ihre Darstellung erfolgt über direkte Substitutionsreaktionen bzw. Redoxreaktionen N₂-haltiger Systeme:



Ihre Reaktivität interessiert vor allem im Hinblick auf N₂- bzw. NH₃-Eliminierung (Substitution bzw. Reduktion); der N₂-Ligand ist basisch und kann elektrophil angegriffen z.B. alkyliert (protoniert ?) werden.

Nitrogenase: Enzymatische N₂-Fixierung und NH₃-Entwicklung



Aufbau: 1 Protein mit MG \approx 220 000 2 Mo- und 32 Fe-Atome
 1 Protein mit MG \approx 68 000 4 Fe- und 4 S-Atome
 (Cuban-System)

Vorstellung: das große Protein bindet den Distickstoff, das kleinere liefert 8 Elektronen und die protische Umgebung 8 Protonen für die Bildung von 2 Mol NH₃ und 1 Mol H₂.

Es wurden 2 Modellsysteme für den *aprotischen* (Sellmann) und *protischen* Bereich (Chatt) entwickelt:

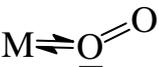
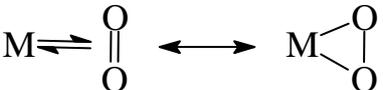
Chatt	M als <u>Substituent</u>	Sellmann	<u>Koordination</u> an M (Addition)
Komplextyp	Ligandenname	Komplextyp	Ligandenname
L _n M–N≡N	Distickstoff	[L _n M] _x N≡N	Distickstoff
↓		↓	
L _n M–N=NH	Diazenato	[L _n M] _x N ₂ H ₂	Diazen
↓		↓	
L _n M=N–NH ₂	Hydrazido (Diazenato)	[L _n M] _x N ₂ H ₄	Diazan
↓		↓	
L _n M≡N + NH ₃	Nitrido	2 L _n MNH ₃	Monazan
↓(H)		↓(E)	
L _n M + NH ₃		2 L _n M + 2 NH ₃ (x = 1, 2)	

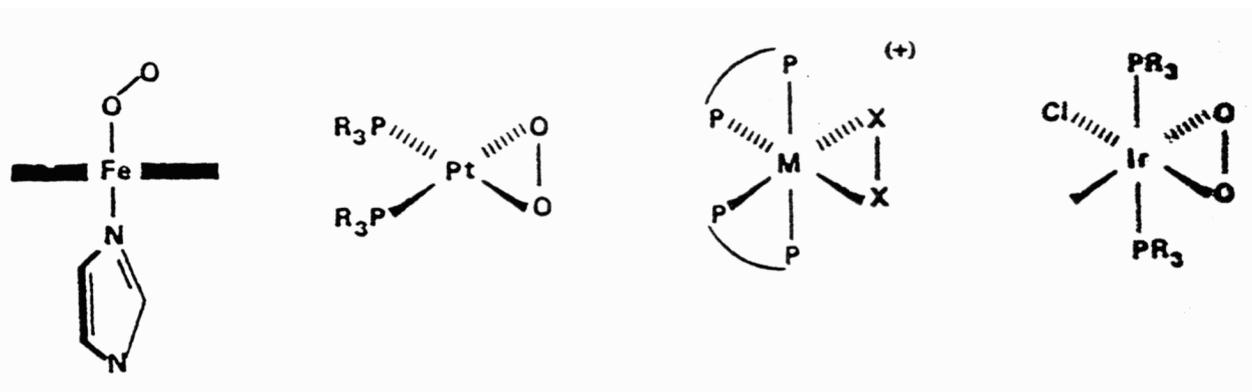
↓ Reduktion, ↓(H) = Hydrolyse, ↓(E) = Eliminierung

4.12 Disauerstoff-Komplexe

O₂-Komplexe von ÜM spielen eine Rolle als Modellsysteme für Intermediate bei *katalytischen Oxygenierungen* bzw. für *Oxidasen* d.h. sauerstoffübertragende metallhaltige Proteine wie z.B. Hämoglobin, Myoglobin, Hämocyanin. Disauerstoff (O–O = 121 pm, $\nu(\text{O}_2) = 1556 \text{ cm}^{-1}$) geht wie Distickstoff die *end-on-* ($\eta^1\text{-O}_2$) und *side-on-* Ligandenfunktion ($\eta^2\text{-O}_2$) ein:

Tab. 18. O₂-Komplexe (vgl. Abb. 31).

η^1 -O ₂ -Komplexe	η^2 -O ₂ -Komplexe
	
wie Superoxid O ₂ ⁻ 2e-Donator terminal gewinkelt O-O ≈ 128 pm ν(O ₂): 1100-1150 Beispiele (porphinat)(imidazol)FeO ₂	wie Peroxid O ₂ ²⁻ 4e-Donator Dreiringstruktur (Cyclopropan-analog) O-O ≈ 146 pm 750-900 [cm ⁻¹] (vgl. Abb. 31) (Ph ₃ P) ₂ PtO ₂ [(dppe) ₂ MX ₂] ⁺ (M = Rh, Ir; X = O, S, Se) (Ph ₃ P) ₂ Cl(CO)IrO ₂

Abb. 31. Strukturen einiger O₂-Komplexe.

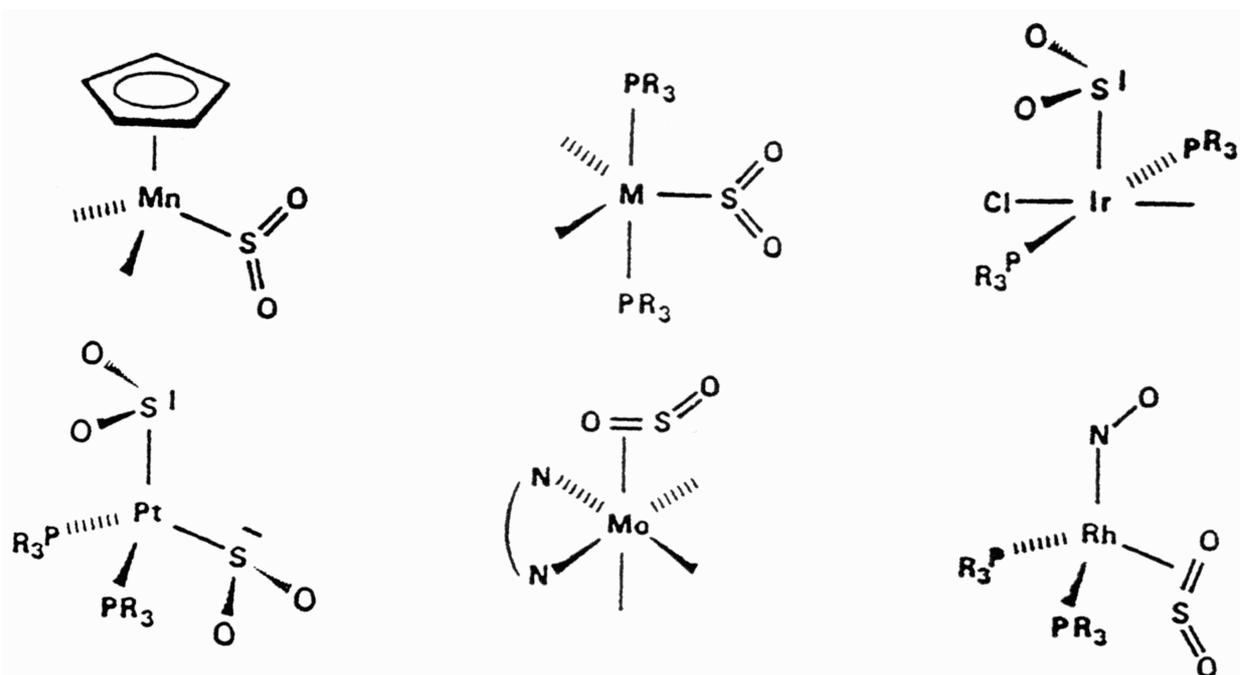
4.13 Schwefeldioxid- und -monoxid-Komplexe

SO₂- und SO-Komplexe spielen eine Rolle als Modellsysteme für die enzymatische Sulfitreduktase, die *katalytische SO₂-Reduktion* (Rauchgasentschwefelung) und für die katalytische SO₂-Insertion bzw. Desulfonierung (SO₂-Eliminierung) in der organischen Synthese. Beide Moleküle zeigen eine Vielfalt an Ligandenfunktionen (vgl. Tab. 19/20 bzw. Abb. 32/33).

Schwefeldioxid (ν(SO₂)) = 1151, 1362 cm⁻¹, S-O = 143 pm, O-S-O = 120°C).

Tab. 19. SO₂-Komplexe (vgl. Abb. 32).

η^1 -S-planar	η^1 -S-pyramidal	η^2 -SO
SO ₂ als Lewisbase sp ² (2e-Donor) v _s (SO ₂): 1100-1150 v _{as} (SO ₂): 1250-1300 S-O: 140-145 M = S-Doppelbindungen	SO ₂ als Lewissäure sp ³ (2e-Akzeptor) 950-1050 1150-1250 140-145 M – S-Einfachbindungen	SO ₂ als π-Säure sp ³ (2e-Donor) 850-1000 [cm ⁻¹] 1050-1150 [cm ⁻¹] 145-155 [pm]
	<i>Beispiele</i> (vgl. Abb. 32)	
CpMn(CO) ₂ SO ₂ t(Ph ₃ P) ₂ M(CO) ₂ SO ₂ (M = Fe, Ru) Elektronenarme Metalle	t(Ph ₃ P) ₂ Cl(CO)IrSO ₂ (Ph ₃ P) ₂ Pt(SO ₂) ₂ Elektronenreiche Metalle	phen(CO) ₃ MoSO ₂ t(Ph ₃ P) ₂ Rh(NO)SO ₂ So oder so (egal)

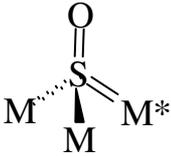
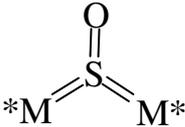
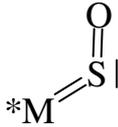
Abb. 32. Strukturen einiger SO₂-Komplexe.

Schwefelmonoxid ($\nu(\text{SO}) = 1136 \text{ cm}^{-1}$, S-O = 148 pm)

SO ist äußerst instabil, kann aber in der schützenden Koordinationssphäre von ÜM *stabilisiert* werden; als SO-Quellen für die *indirekte Synthese* von SO-Komplexen fungieren C₂H₄SO (Additions- bzw. Substitutionsreaktion

bei gleichzeitiger C_2H_4 -Eliminierung), $SOCl_2$ (Salzmetathese mit Hydrido-Komplexen und Basen), *S*-Liganden (partielle S-Oxidation) und SO_2 -Liganden (gezielte S-Reduktion):

Tab. 20. SO-Komplexe (vgl. Abb. 33).

Bindung	4c-4e	3c-4e	3c-2e	2c-2e
Ligandenfunktion				
Isolobal zu	Sulfon	Schwefeltrioxid	Sulfoxid	Schwefeldioxid
Struktur	tetraedrisch	planar	pyramidal	gewinkelt
$\nu(SO)$ [cm^{-1}]	≈ 1100	1050-1100	1000-1050	1000-1100
S-O [pm]	147	150	–	140
Beispiele in Abb. 33	$Fe_3(CO)_9S(SO)$	$\{Cp(CO)_2Mn\}_2SO$	$[dppmRhCO]_2SO$ A-frame-Komplex	$t(R_3P)_2ClMSO$ (M = Rh, Ir)

$M^* = 16$ VE-Komplexfragment; $M = 17$ VE-Komplexfragment

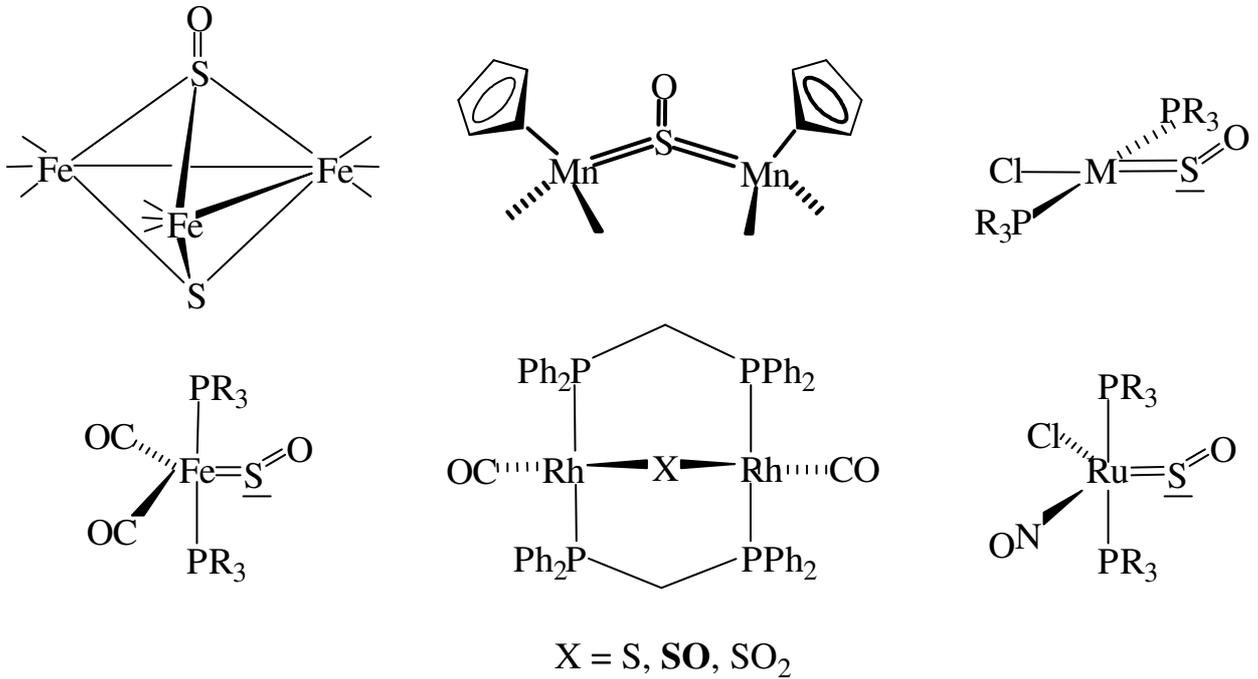


Abb. 33. Strukturen einiger SO-Komplexe.

5. Organische σ , π -Donator- π -Akzeptor-Liganden

Hierzu gehören die organischen Moleküle mit Mehrfachbindungen wie *Alkene, Alkine, Polyene* und *Aromaten (metallorganische π -Komplexe)*; sie verwenden für die σ -Donator-Bindung zum ÜM nur MO's mit π -Symmetrie (ligandbezogen, meist π^b -MO's); die π -Akzeptor-Bindung vom bzw. die π -Donator zum ÜM erfolgt wieder über π^{ab} - bzw. π^b/π^{nb} -MO's des Liganden.

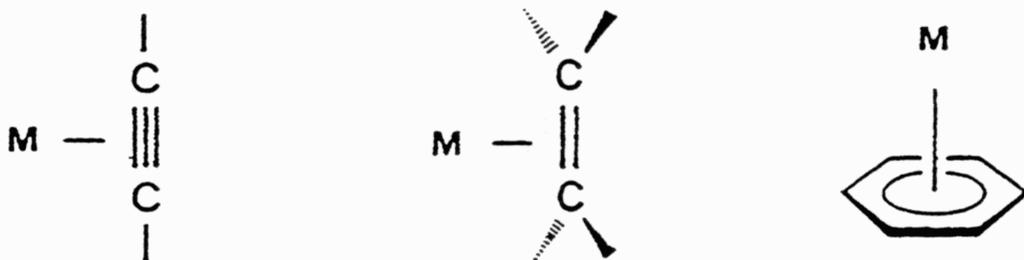
Prinzipielle Bindungsverhältnisse:

π^b -MO's	für die π -Donator-Bindung	zum ÜM und
π^{ab} -MO's	für die π -Akzeptor-Bindung	vom ÜM bzw.
$\pi^{b/nb}$ -MO's	für die π -Donator-Bindung	zum ÜM

Dadurch liegt das ÜM

außerhalb der Achse	linearer Liganden:	Beispiel C_2H_2
außerhalb der Ebene	planarer Liganden:	Beispiel C_2H_4 oder
in der Hauptachse	planarer Liganden:	<i>Aromaten</i>

Beispiele zur Verdeutlichung:



Die Donator/Akzeptor-Eigenschaften dieser Bindung werden durch die Elektronenaffinität und Promotionsenergie des ÜM bzw. durch die weiteren Liganden am ÜM beeinflusst. Die Stöchiometrie metallorganischer π -Komplexe folgt der *18-Elektronen-Regel*, wobei jede (beanspruchte) π -Bindung des Liganden als 2e-Donator gezählt wird. Entsprechend werden die metallorganischen π -Komplexe nach der Natur des organischen Liganden d.h. nach der *Anzahl* der zur Verfügung gestellten π -Elektronen eingeteilt.

5.1 Alken-Komplexe (2e-Donoren)

Alken-Komplexe spielen eine zentrale Rolle bei allen katalytischen Reaktionen mit Alken-Beteiligung wie *Hydrierung, Isomerisierung, (Cyclo) Oligo- und Polymerisation, Hydroformylierung und Oxidation von Alkenen*.

5.1.1 Übersicht und Strukturen

In diesem Kapitel werden neben *normalen* Alkenen auch *nichtkonjugierte* und *konjugierte Polyene* behandelt, sofern sie lokalisierte π -Alken-ÜM-Bindungen (wie CDT = 1,5,9-Cyclododekatrien, COD = 1,5-Cyclooctadien oder Norbornadien ausbilden oder ausnahmsweise nur 2π -Elektronen ihres delokalisierten π -Systems zur Bindung an das ÜM zur Verfügung stellen (wie Butadien, Cyclopentadien oder Cyclooctatetraen, vgl. Tab. 21 und Abb. 34).

Tab. 21. Einige wichtige Alken-Komplexe (vgl. Abb. 34).

VI	VII	VIII		I	
	$M^1C_2H_4$	$(CO)_4FeC_2H_4$	$CpCo(C_2H_4)_2$	$Ni(C_2H_4)_3$	$ClCuC_8H_8$
	$M^1C_8H_{14}$	$(CO)_4FeC_4H_6$	$CpCoC_8H_8$	$M^4C_2H_4$	
	$M^1C_6H_8$	$M^1C_2H_4^+$	$CpCoC_8H_{12}$	$NiCDT$	
	$M^1C_7H_8$			$Ni(COD)_2$	
$M^2(C_2H_4)_3$		$(CO)_4RuC_2H_4$	$CpRh(C_2H_4)_2$	$[Cl_2PdC_2H_4]_2$	$Ag(C_2H_4)_2^+$
			$[en_2RhCl]_2^*$	$Cl_2Pd(nor)$	
			$[dienRhCl]_2^*$		
			$M^3C_2H_4$		
$M^2(C_2H_4)_3$	$M^1C_5H_6$	$(CO)_4OsC_2H_4$	$COM^3C_2H_4$	$Pt(C_2H_4)_3$	
				$Pt(COD)_2$	
				$M^4C_2H_4$	
				$K[PtCl_3C_2H_4]$	
				$[Cl_2PtC_2H_4]_2$	

$M^1 = CpM(CO)_2$; $M^2 = X(CO)_2M$; $M^3 = (Ph_3P)_2MCl$; $M^4 = (Ph_3P)_2M$

* en = C_2H_4 , COE; dien = COD, Norbornadien usw.

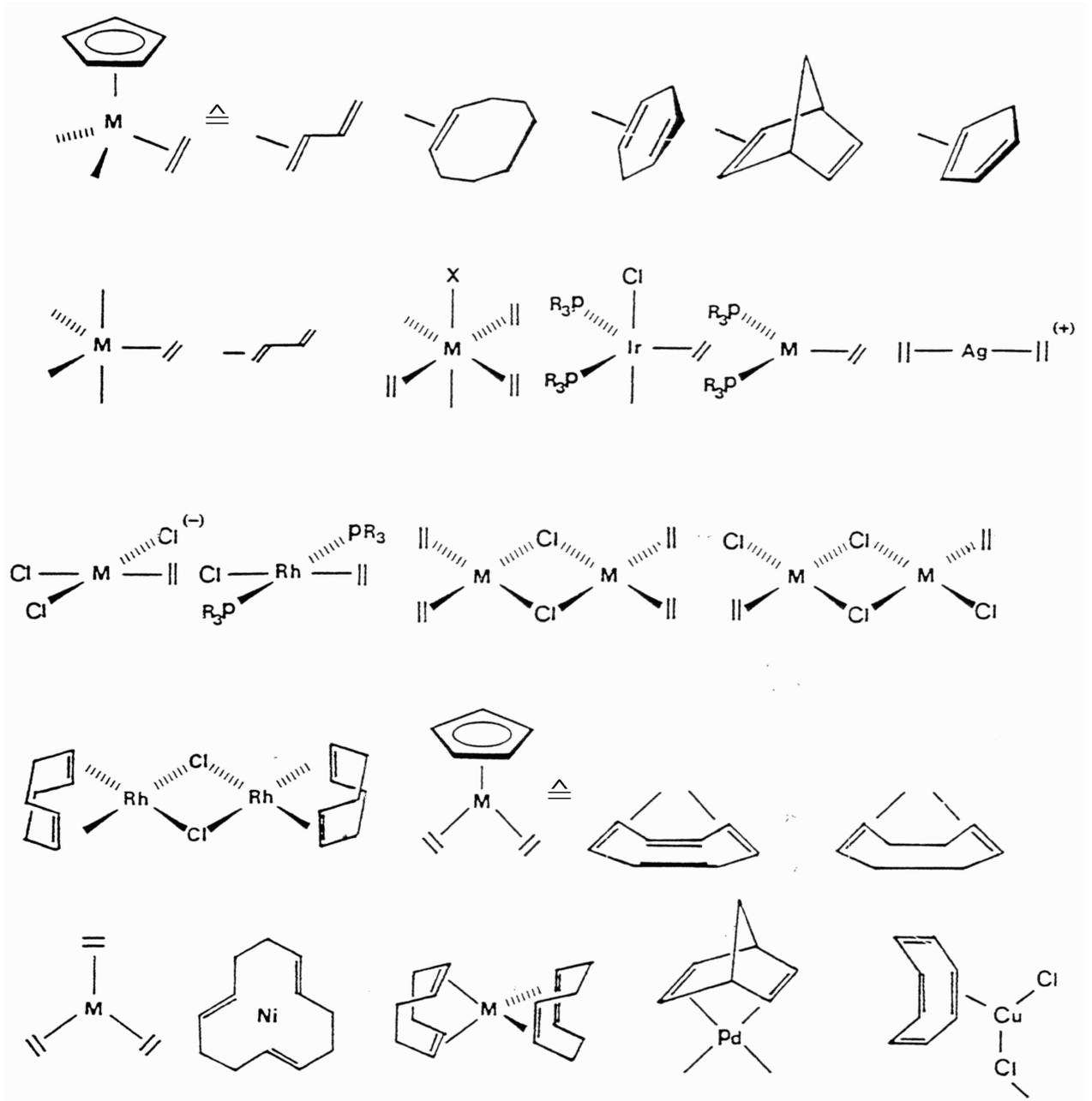
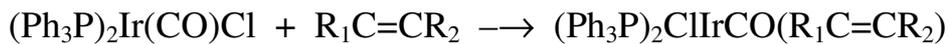


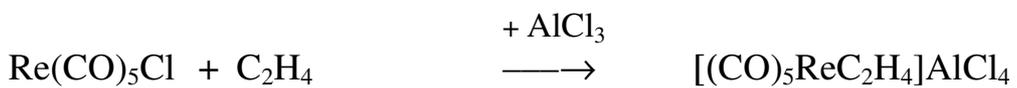
Abb. 34. Strukturen einiger Alken-Komplexe.

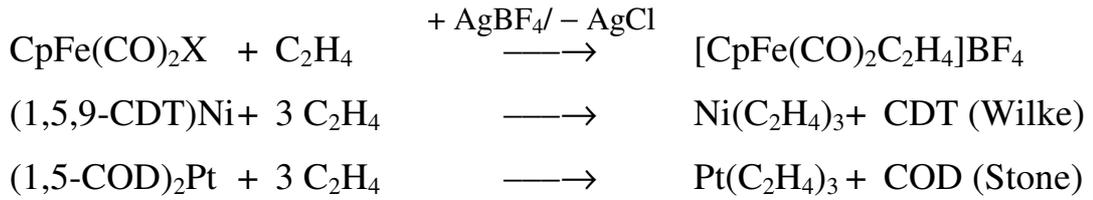
5.1.2 Darstellung von Alken-Komplexen

a) Additionsreaktionen

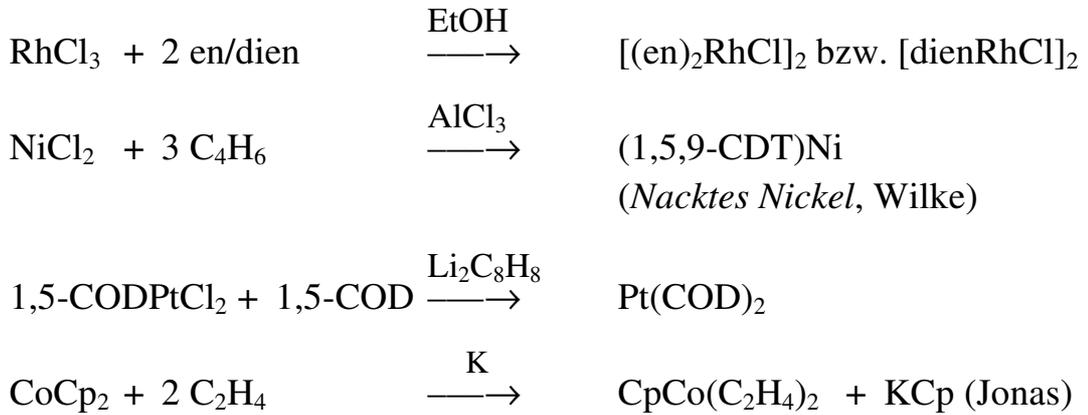


b) Substitutionsreaktionen

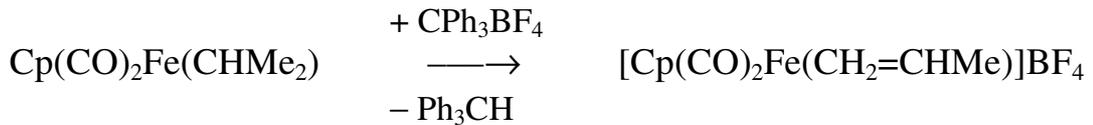




c) *Reduktive Alkenierung*



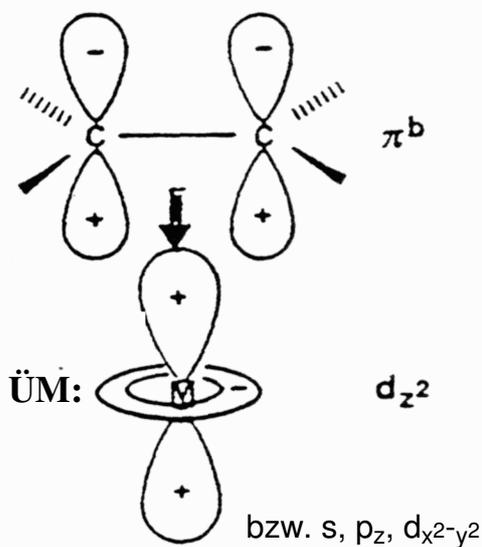
d) *Hydrid-Eliminierung aus Alkyl-Komplexen* (σ - π -Umwandlung, vgl. Kap. 2.3.1)



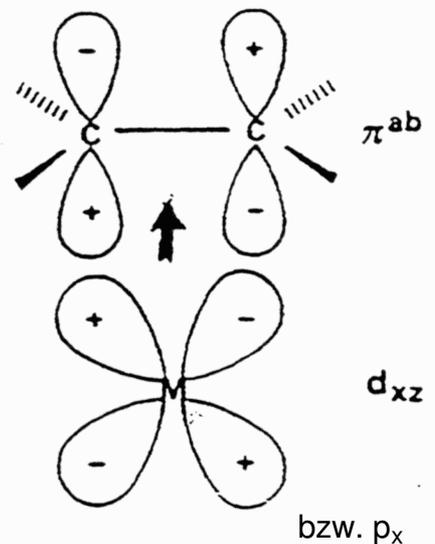
5.1.3 Bindungsverhältnisse

MO-Darstellung der ÜM-Alken-Bindung:

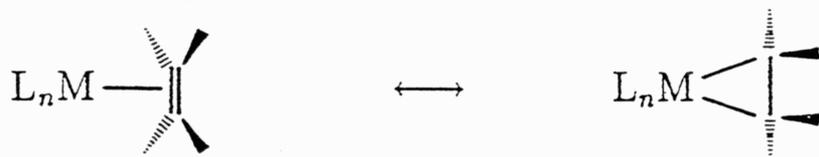
σ -Donator-Bindung



π -Akzeptor-Bindung



Durch die σ - π -Donator- π -Akzeptor-Bindung wird die C=C-Bindung geschwächt und die Planarität des Alkenliganden gestört ($sp^2 \Rightarrow sp^3$), so daß im Extremfall (bei stark elektronenziehenden Substituenten am Alken) *Metallo-cyclopropane* resultieren. Eine Unterscheidung ist durch temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie möglich (eingefrorene Rotation um $\text{ÜM-Alken-Bindungsachse}$).



Alken als einzähniger Ligand
 η^2 -Alken (π -Komplex)
 sp^2 an C- Atomen

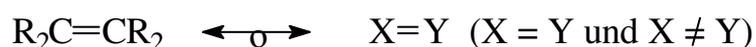
Alken als zweizähniger Ligand
 Metallacyclopropan
 sp^3 an C-Atomen

Beispiele mit C=C-Abständen und -Frequenzen:

Verbindung	C=C [pm]	$\nu(\text{C}=\text{C})$ [cm^{-1}]
C_2H_4	135	1623
$\text{K}[\text{Cl}_3\text{PtC}_2\text{H}_4]$	137	1516
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiC}_2\text{H}_4$	146	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Br}(\text{CO})\text{Ir}\{\text{C}_2(\text{CN})_4\}$	150	
C-C _{Alkan}	154	

5.1.4 Heteroalken-Komplexe

Es gibt zahlreiche Beispiele von Heteroalkenen, die *islobal* zu Alkenen und z.Tl. sehr instabil sind, in der schützenden Koordinationssphäre von ÜM aber als Liganden stabilisiert werden können (vgl. Tab. 22 u. Abb. 35):



Tab. 22. Einige Heteroalken-Komplexe (vgl. Abb. 35).

X	Y	Ligandenname	Beispiele	Autor
CH_2	O	Formaldehyd	$\text{Cp}_2\text{V}(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})$ $[\text{Cp}_2\text{V}(\eta^1\text{-OCMe}_2)^+$	Floriani Floriani
CH_2	S	(Thio)formaldehyd	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_2\text{Os}(\eta^2\text{-CH}_2\text{S})$	Roper
CR_2	SiR_2	Silen		
SiR_2	SiR_2	Disilen	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtSi}_2\text{R}_4$	West
CR_2	PR	Phosphaalken	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_2\text{PR})$	Huttner
	AsR	Arsaalken	$\text{CpRhCO}(\text{CH}_2\text{AsPh})$	Werner
PR	PR	Diphosphen	$(\text{dppe})\text{Pd}(\text{P}_2\text{Ph}_2)$	Chatt
PR_2^+	S	Thiophosphinit	$(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{SPCy}_2)$	Lindner
PR	S	Thioxophosphor	$(\text{CO})_4\text{Os}(\text{SPR})$	Roper, Lindner

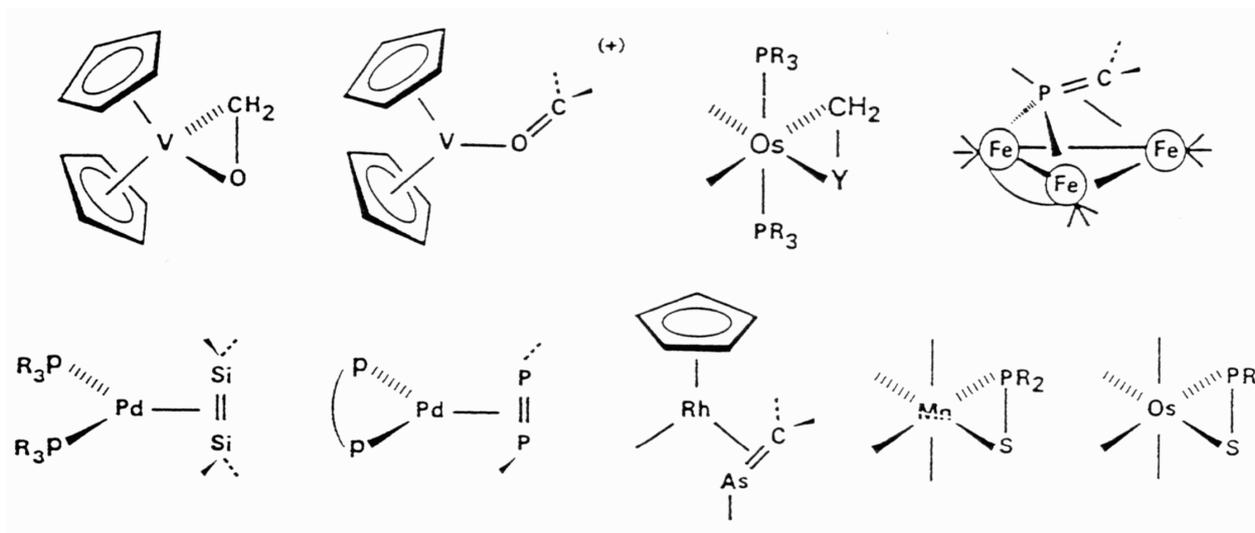


Abb. 35. Strukturen von Heteroalken-Komplexen.

5.2 Alkin-Komplexe (2e- und 4e-Donoren)

Alkin-Komplexe spielen eine Rolle bei der *katalytischen Cyclooligomerisierung* von Alkinen (nach Reppe zu Benzol bzw. COT) bzw. *Cyclotrimerisierung* von Alkinen mit Heteroalkinen (nach Bönemann zu Pyridin).

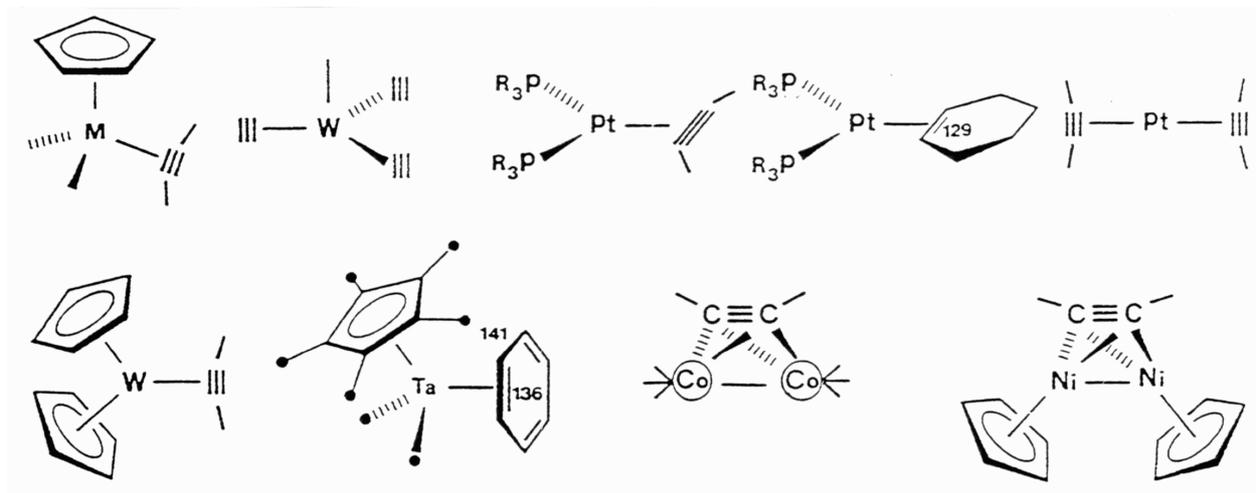
5.2.1 Übersicht, Strukturen und Bindungsverhältnisse

Merke

a) Alkinliganden können wie zwei orthogonale π -Alkeneinheiten koordinieren, dadurch ist Betrachtung als *Metallacyclopropen* und *Tetraedran* möglich (vgl. Tab. 23 und Abb. 36)

Tab. 23. Typen und Beispiele von $\ddot{U}M$ -Alkin-Komplexen (vgl. Abb. 36).

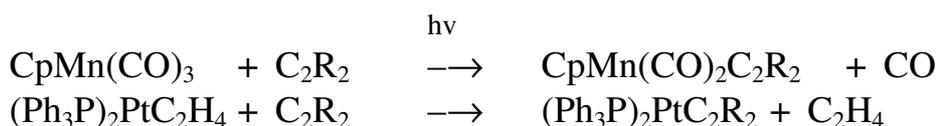
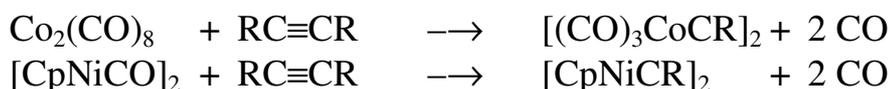
ein- 2e-	zwei 2e-	zwei- 4e-	drei- 4e-	vierzählig 4e-Donor
$Cp(CO)_2Mn(C_2R_2)$ $CoW(C_2R_2)_3$ $Cp_2W(C_2R_2)$ $\nu(CC): 2020$ $R-C-C: 160-180^\circ$ $C-C: 125 \text{ pm}$	$(Ph_3P)_2Pt(C_2Ph_2)$ $Pt(C_2R_2)_2$ $CpTa(Me)_2(C_6H_4)$ 1750 140° 132 pm	$[CpNiCPh]_2$ $138/142^\circ$ 135 pm	–	$[(CO)_3CoCPh]_2$ "Tetraedrane" $[cm^{-1}]$ 146 pm



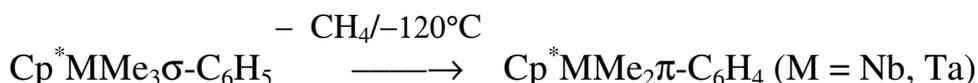
Tab. 36. Strukturen einiger Alkin-Komplexe.

5.2.2 Darstellung

a) Substitutionsreaktionen



b) σ - π -Umwandlung



5.2.3 Heteroalkin-Komplexe

Es gibt auch zu Alkinen *isolobale* Heteroalkine, die ebenfalls in der schützenden Koordinationssphäre von ÜM aufgebaut bzw. abgefangen und als Liganden stabilisiert werden können (vgl. Tab. 24 und Abb. 37):



Tab. 24. Einige Heteroalkin-Komplexe (vgl. Abb. 37).

X	Y	Ligandenname	Beispiele	Autor
CH	P	Phosphalkin	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-PCR})$	Nixon
			$(\text{dppe})_2\text{Mo}(\eta^1\text{-PCR})_2$	Nixon
			$[(\text{CO})_3\text{Co}]_2(\mu\text{-PCR})$	Nixon
			$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}]_2(\mu\text{-PCR})$	Herrmann/Becker
P	P	Diphosphor	$[(\text{CO})_3\text{CoP}]_2$	Marko/Dahl
As	As	Diarsen	$[(\text{CO})_5\text{W}]_3\text{As}_2$	Huttner

R = ^tBu

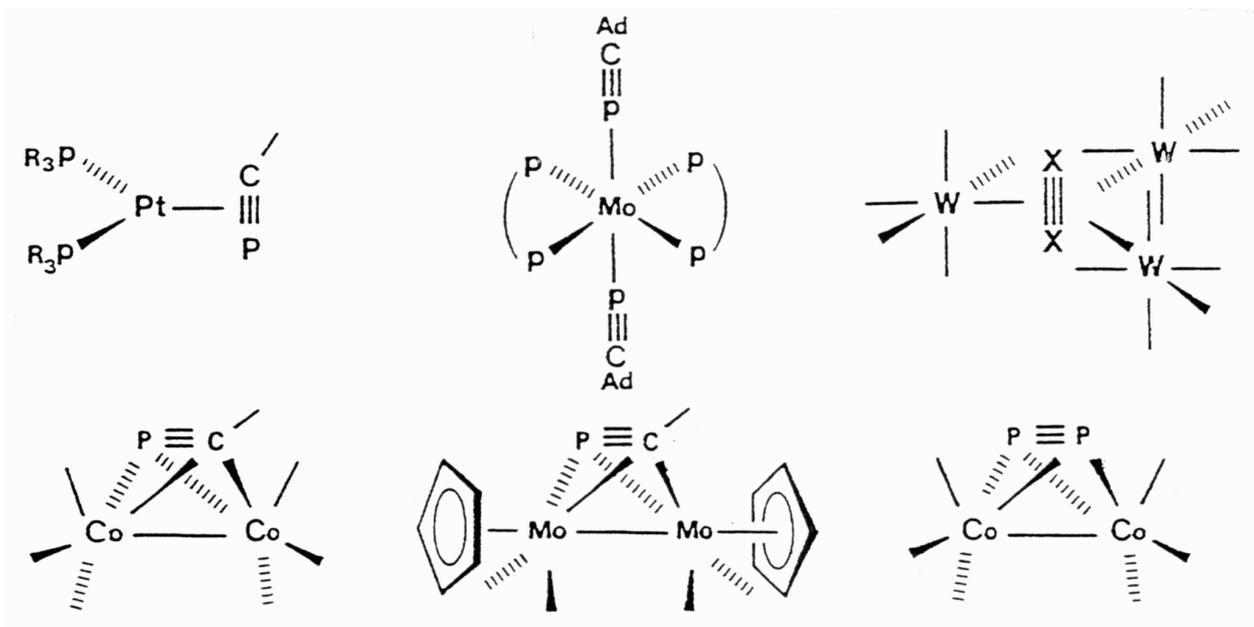


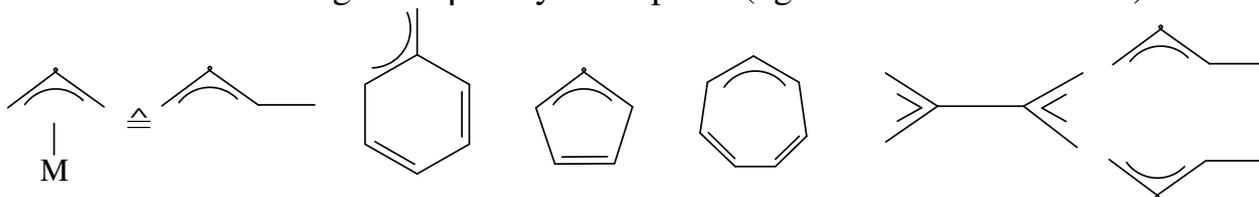
Abb. 37. Strukturen einiger Heteroalkin-Komplexe.

5.3 Alkenyl-Komplexe (3e-Donoren)

5.3.1 Allyl-Komplexe

Allyl-Komplexe spielen eine Rolle bei der *Carbonyl-katalysierten Isomerisierung* von Alkenen sowie bei der *Cyclodi- und -trimerisierung* von Butadien (Wilke). Neben η^1 -C₃H₅-Komplexen (σ -Komplexe, vgl. Kap. 2) kennt man auch η^3 -C₃H₅-Komplexe (π -Komplexe); der η^3 -Allylligand kann nicht nur in der C₃H₅-Gruppe, sondern auch in *größeren offenen und cyclischen* Derivaten auftreten (z.G. Benzyl, Cyclopentenyl u. -hexenyl, Cyclopentadienyl, -heptadienyl u. -heptatrienyl):

Übersicht über mögliche η^3 -Allyl-Komplexe (vgl. Tab. 25 und Abb. 38):



vgl. σ -Allyl-Komplexe: M-CH₂-CH=CH₂ (1e-Donor)

Tab. 25. Einige wichtige π -Allyl-Komplexe (vgl. Abb. 38).

IV	V	VI	VII	VIII		
Zr(C ₃ H ₅) ₄	V(C ₃ H ₅) ₃	Mo(C ₃ H ₅) ₄	M ² C ₃ H ₅	IM ³ C ₃ H ₅	M ³ C ₃ H ₄ Me	Ni(C ₃ H ₅) ₂
		M ¹ C ₃ H ₅		[M ³ C ₃ H ₅] ₂	Co(C ₃ H ₅) ₃	[(C ₃ H ₅) ₂ PdCl] ₂
		M ¹ C ₇ H ₇		[M ³ C ₃ H ₄] ₂		[(C ₆ H ₉) ₂ PdCl] ₂
						CpNiC ₅ H ₇

M¹ = Cp(CO)₂Mo; M² = (CO)₄Mn, (CO)₄Re; M³ = (CO)₃Fe bzw. (CO)₃Co.

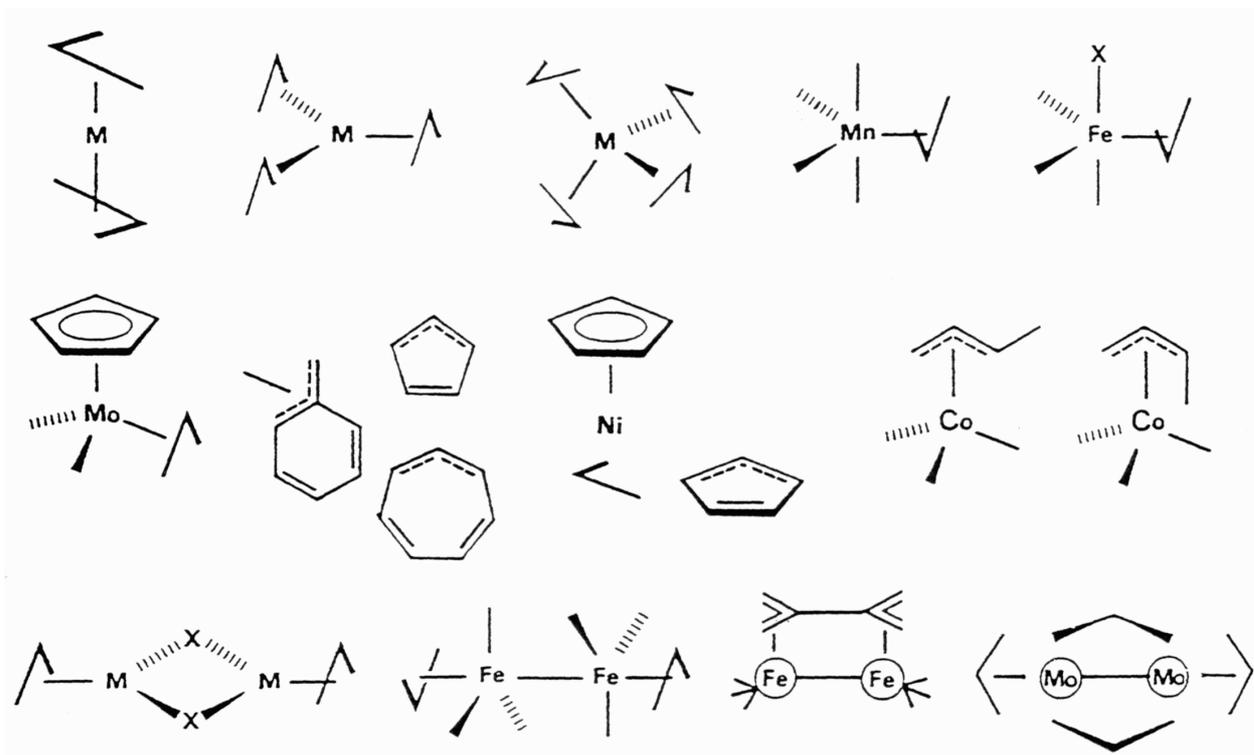
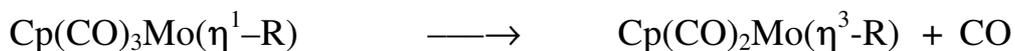
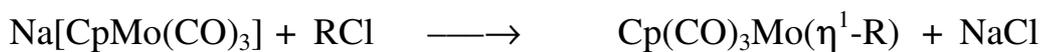
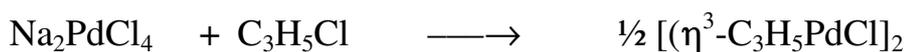
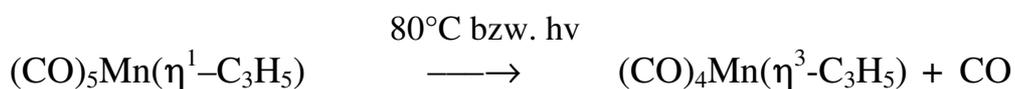
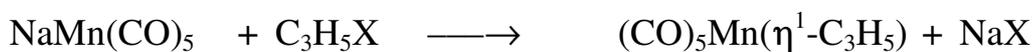


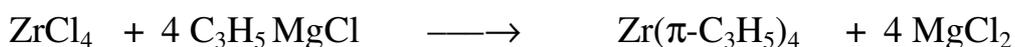
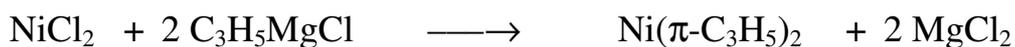
Abb. 38. Strukturen einiger η^3 -Allyl-Komplexe.

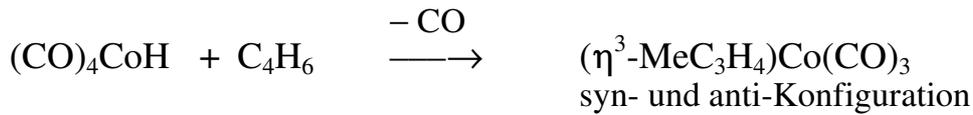
Die *Darstellung* der η^3 -Allyl-Komplexe erfolgt nach folgenden Methoden:

a) *Kationische Alkylierung*

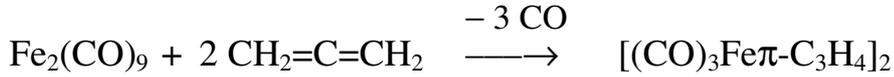


b) *Anionische Alkylierung*

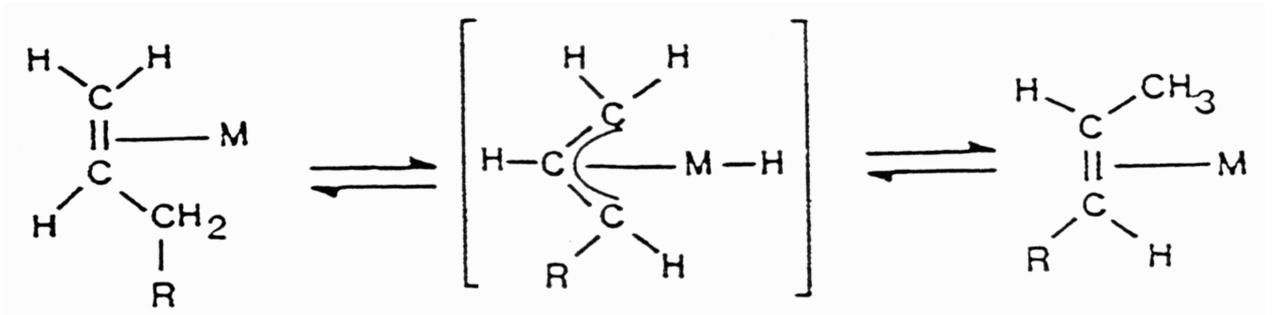
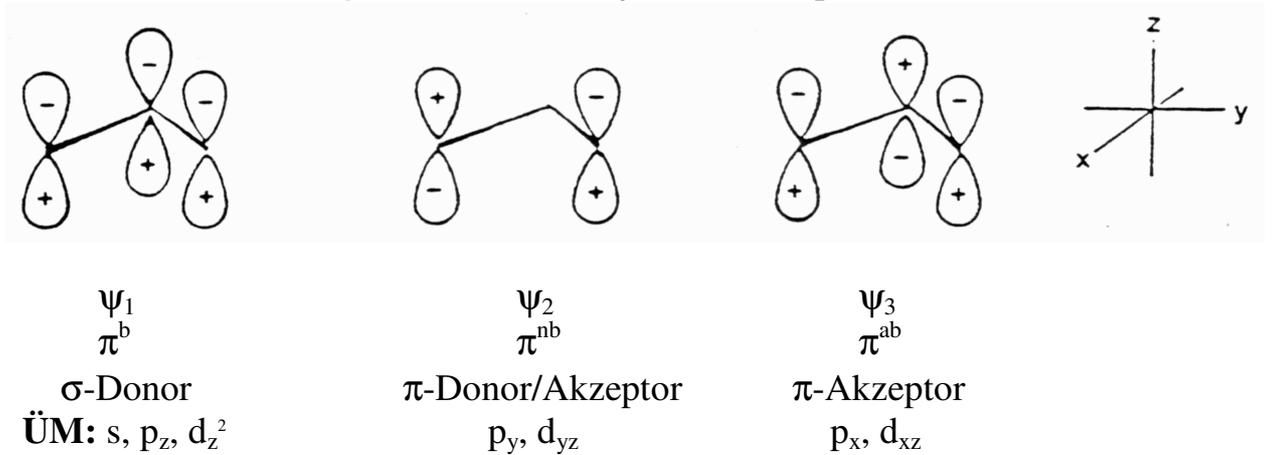


c) Dien-Insertion in $\ddot{U}M-H$ -Bindung

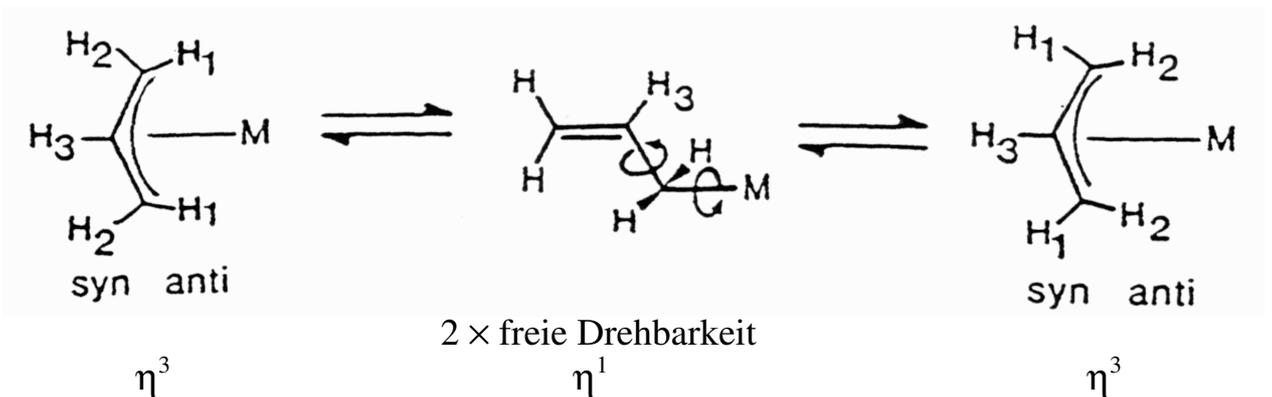
d) Dimerisierung eines Allens



Zum Mechanismus der Alkenisomerisierung (2:3:2 π -Umlagerung):

Struktur- und Bindungsverhältnisse in $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ -Komplexen

Dynamisches Verhalten in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von η^3 -Allyl-Komplexen durch Annahme von π - σ - π -Umlagerungen:



5.3.2 Cyclopropenyl-Komplexe

Das $C_3H_3^+$ - (= Cyclopropenylum-) Ion ist mit $n = 0$ das einfachste aromatische System im Sinne der *Hückel-Regel* mit $(4n + 2)\pi$ -Elektronen (π -Perimeter-Liganden); bisher kennt man nur wenige phenylsubstituierte η^3 -Cyclopropenyl-Komplexe (vgl. Tab. 26 und Abb. 39).

Übersicht, Strukturen und Bindungsverhältnisse

Tab. 26. Einige der wichtigsten Cyclopropenyl-Komplexe (vgl. Abb. 39).

V	VI	VII	VII
$(CO)_5VC_3Ph_3$	$CpMo(CO)_2C_3Ph_3$	–	$(CO)_3CoC_3Ph_3$
			$CpNiC_3Ph_3$
			$C_3R_3Ni(CO)Br$
			$[C_3R_3Ni(CO)Br]_2$
			$(Ph_3P)_2MC_3Ph_3^+$

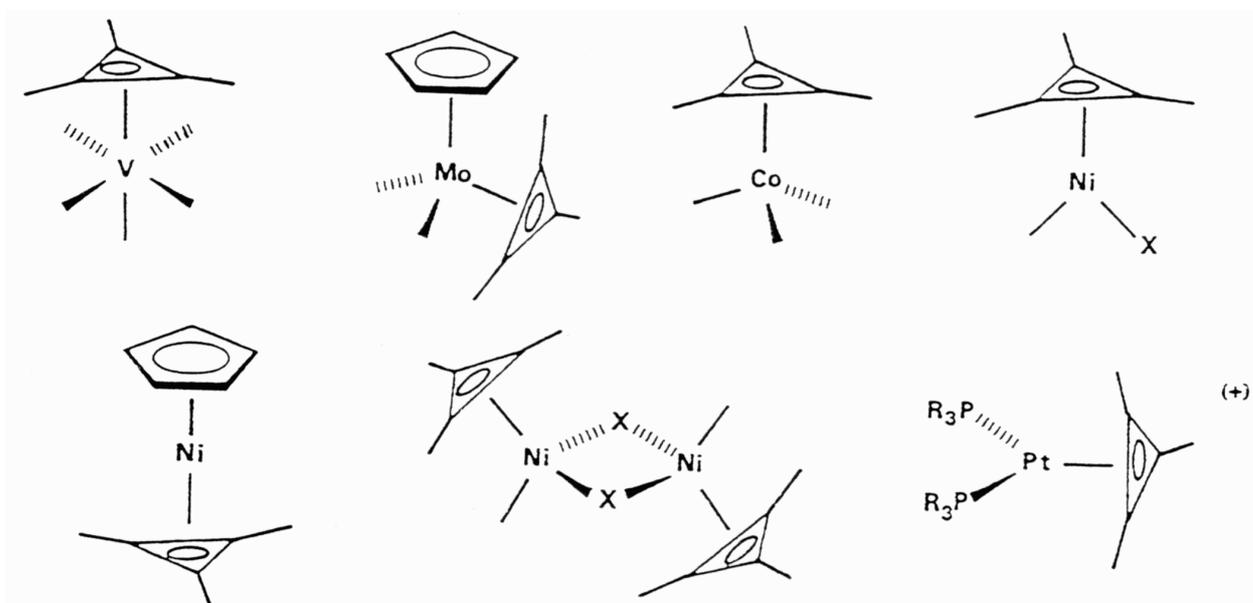
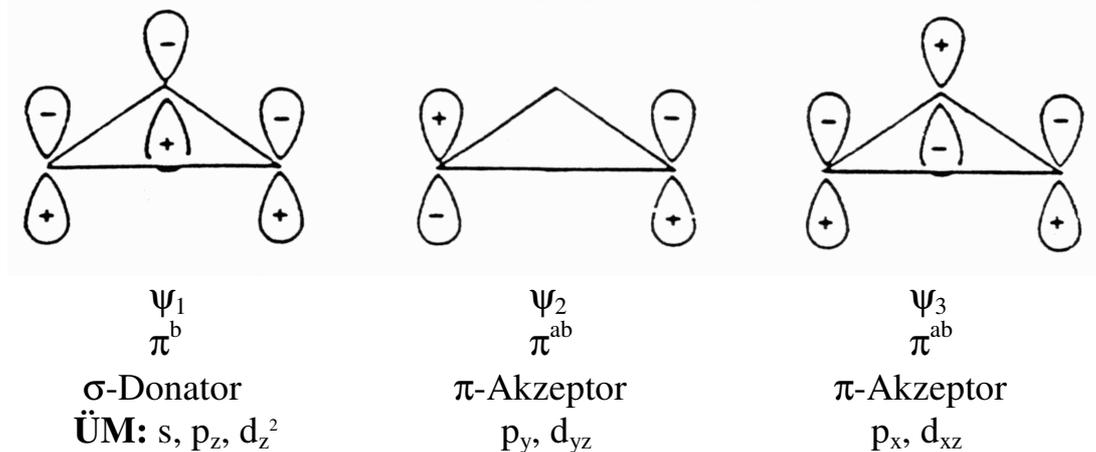
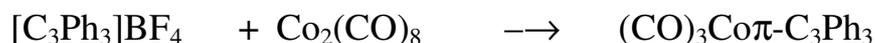
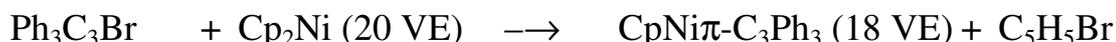
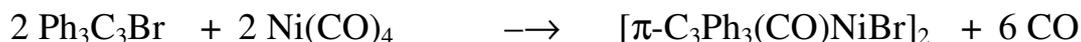


Abb. 39. Strukturen von π -Cyclopropenyl-Komplexen.



Die Darstellung der Cyclopropenyl-Komplexe gelingt über die Substitution von CO- oder Organyl-Liganden mit der C₃Ph₃-Gruppe:



5.4 Dien-Komplexe (4e-Donoren)

Hier werden nur die Komplexe mit *konjugierten* Dienen behandelt, da sich die Komplexe mit *nichtkonjugierten* Dienen bindungsmäßig wie isolierte (Mono)Alken-Komplexe verhalten (vgl. Kap. 5.1).

5.4.1 Butadien-Komplexe

Die η^4 -1,3-Dien-Funktion kann nicht nur von Butadien C₄H₆, sondern auch von größeren cyclischen Einheiten wie z.B. Cyclopentadien, Cyclopentadienon, Fulven, 1,3-Cyclohexadien, 1,3-Cycloheptadien, 1,3,5-Cycloheptatrien und Cyclooctatetraen ausgebildet werden (vgl. Tab. 27 und Abb. 40).

Tab. 27. Übersicht von η^4 -1,3-(Buta)dien-Komplexen (vgl. Abb. 40)

IV	V	VI	VII	VIII	
Cp ₂ ZrC ₄ H ₆	M ¹ C ₄ H ₆	(CO) ₄ MoC ₄ H ₆	M ² C ₄ H ₆	(CO) ₃ FeC ₄ H ₆	CpCoC ₄ H ₆
	M ¹ C ₆ H ₈	(CO) ₂ Mo(C ₄ H ₆) ₂		COFe(C ₄ H ₆) ₂	CpMC ₄ H ₄ Me ₂
Ti(C ₈ H ₈) ₂		M(C ₄ H ₆) ₃		(CO) ₃ FeC ₅ H ₆	(C ₄ H ₆) ₂ MCl
		(M = Mo, W)		C ₆ H ₆ FeC ₅ H ₆	(M = Rh, Ir)
		(CO) ₂ W(C ₆ H ₈) ₂		(CO) ₃ FeC ₄ R ₄ CO	CpIrC ₄ H ₆
				(CO) ₃ FeC ₄ R ₄ CR ₂	CpCoC ₅ H ₆
				(CO) ₃ FeC ₆ H ₈	
				(CO) ₃ FeC ₇ H ₈	
				(CO) ₃ FeC ₈ H ₈	
				[(CO) ₃ Fe] ₂ C ₈ H ₈	

M¹ = CpV(CO)₂, M² = CpMnCO

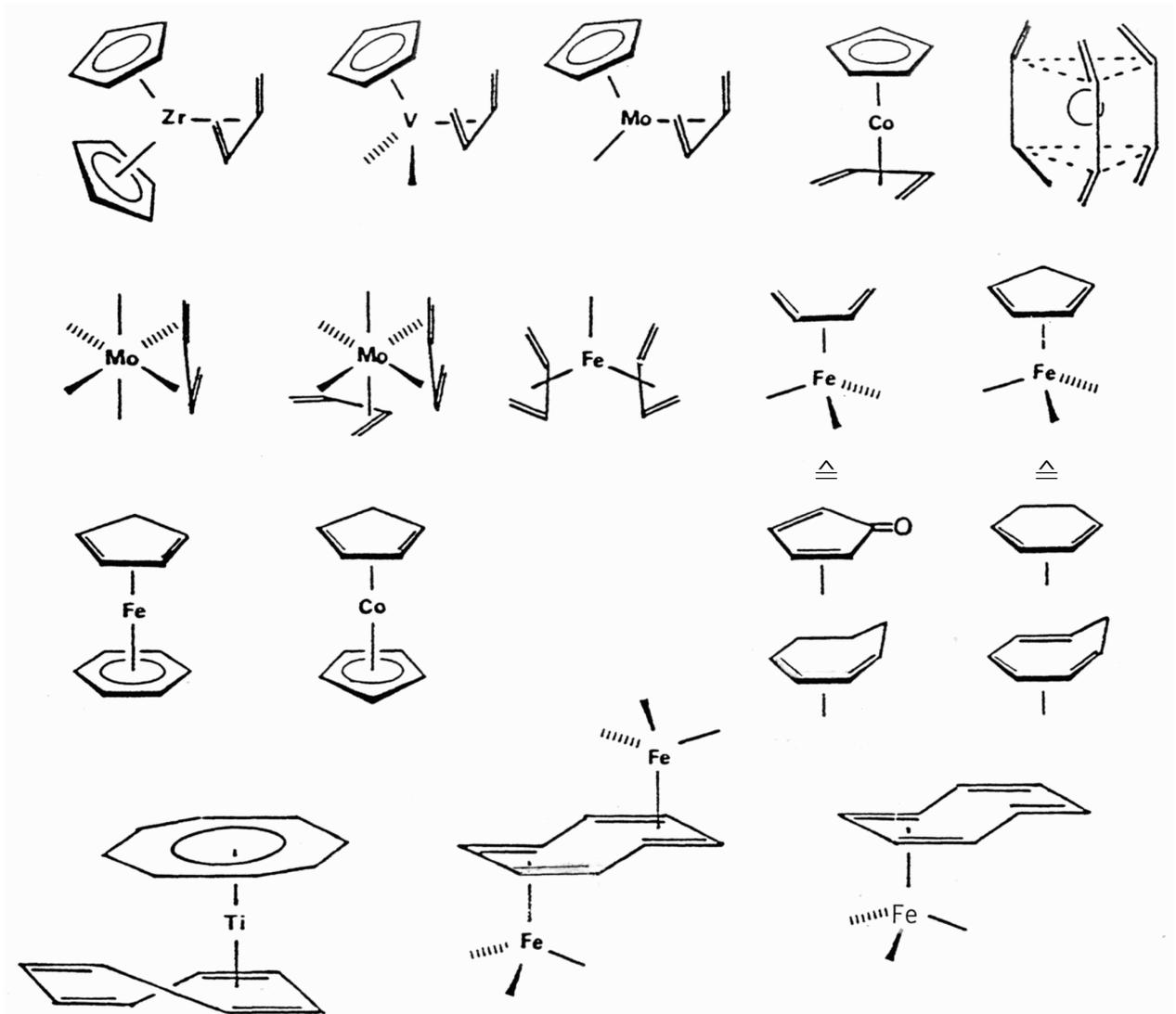
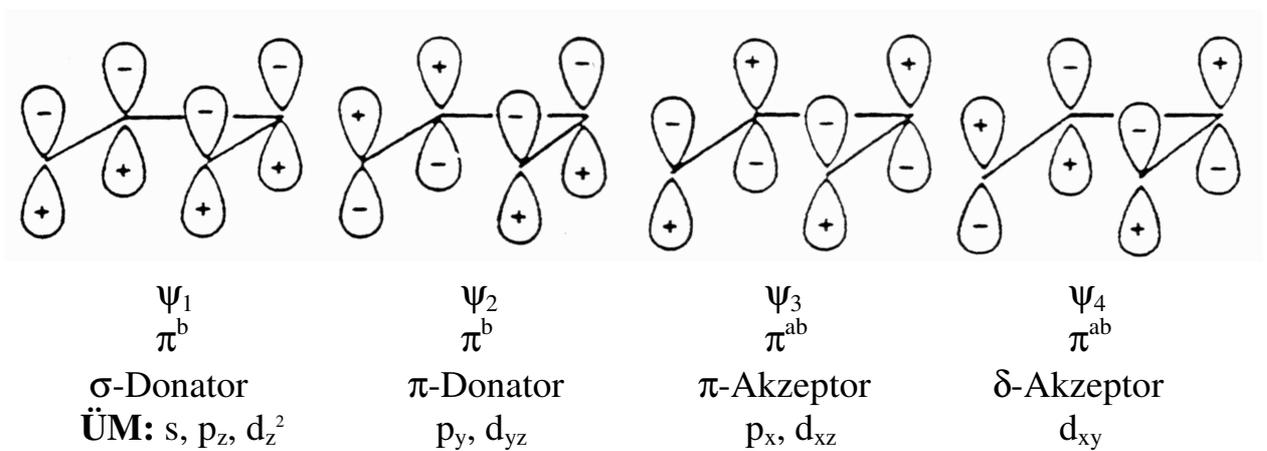


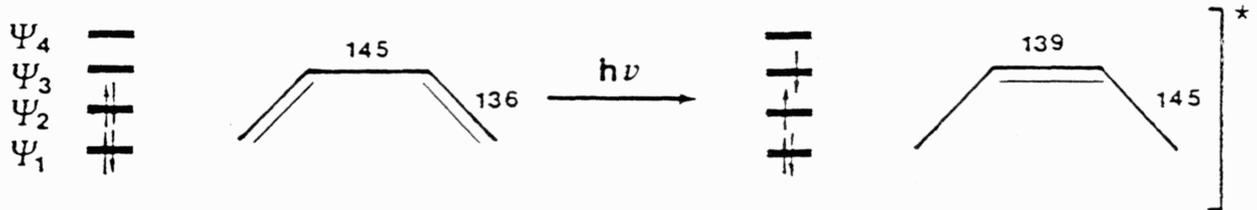
Abb. 40. Strukturen einiger Butadien-Komplexe.

Bindungsverhältnisse



Die Bindungssituation in η^4 -1,3-Dien-Komplexen ist vergleichbar mit der von 1,3-Dienen im elektronischen Anregungszustand wie durch C-C-Abstände (Korrelation mit Bindungsordnung) bzw. $^1J_{CC}$ - und $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstanten (Korrelation mit Hybridisierungsgrad) nachgewiesen werden konnte:

Elektronischer Anregungszustand:

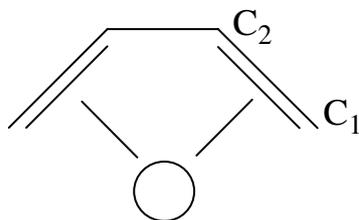


Komplexbeispiele

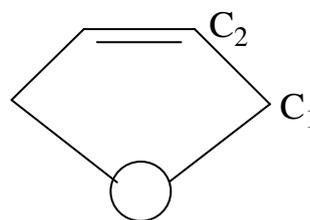


Formulierung möglicher Grenzstrukturen

C-C:	kurz-lang-kurz	lang-kurz-lang
M-C ₁ :	lang	kurz
M-C ₂ :	kurz	lang



η^4 -1,3-Dien-Komplex
"späte" ÜM



Metallacyclopenten
"frühe" ÜM

Die Darstellung von Dien-Komplexen erfolgt ähnlich der von Alken-Komplexen meist über *Substitutionsreaktionen* bzw. *Metallatom-Ligand-Cokondensation* (Skell, Timms). Dienliganden sind reaktionsträge, gehen aber elektrophile wie nucleophile Additionsreaktionen und Valenzisomerisierungen ein.

5.4.2 Cyclobutadien-Komplexe

Die *Stabilität* von $\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4$ -Komplexen wurde bereits von *Orgel* (1956) vorausgesagt, ihre Darstellung von *Criegee* (1959) verwirklicht. Freies C_4H_4 ist rechteckig gebaut (D_{2h}), in Komplexen ist $\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4$ dagegen quadratisch planar (D_{4h} -Lokalsymmetrie, vgl. Tab. 28 und Abb. 41).

Criegee (1959) $[\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{NiCl}_2]_2$ C–C: 140 – 145 pm
 Pettit (1965) $\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$ C–C: 146 pm

Tab. 28. Einige wichtige Cyclobutadien-Komplexe (vgl. Abb. 41).

IV	V	VI	VII	VIII
$\text{C}_4\text{Ph}_4\text{TiC}_8\text{H}_8$	$\text{M}^1\text{C}_4\text{R}_4$	$(\text{CO})_4\text{MoC}_4\text{R}_4$ $(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{C}_4\text{R}_4)_2$	– $\text{M}^3\text{C}_4\text{H}_4$ $\text{M}^3\text{C}_4\text{Ph}_4$ $\text{M}^3\text{C}_4\text{H}_4$	$\text{M}^2\text{C}_4\text{H}_4$ $\text{M}^2\text{C}_4\text{R}_4$ $[\text{C}_4\text{Ph}_4]_2\text{Ni}$

$\text{M}^1 = \text{CpV}(\text{CO})_2$, $\text{M}^2 = \text{CpCo}$, $\text{M}^3 = (\text{CO})_3\text{M}$ (M = Fe, Ru, Os)

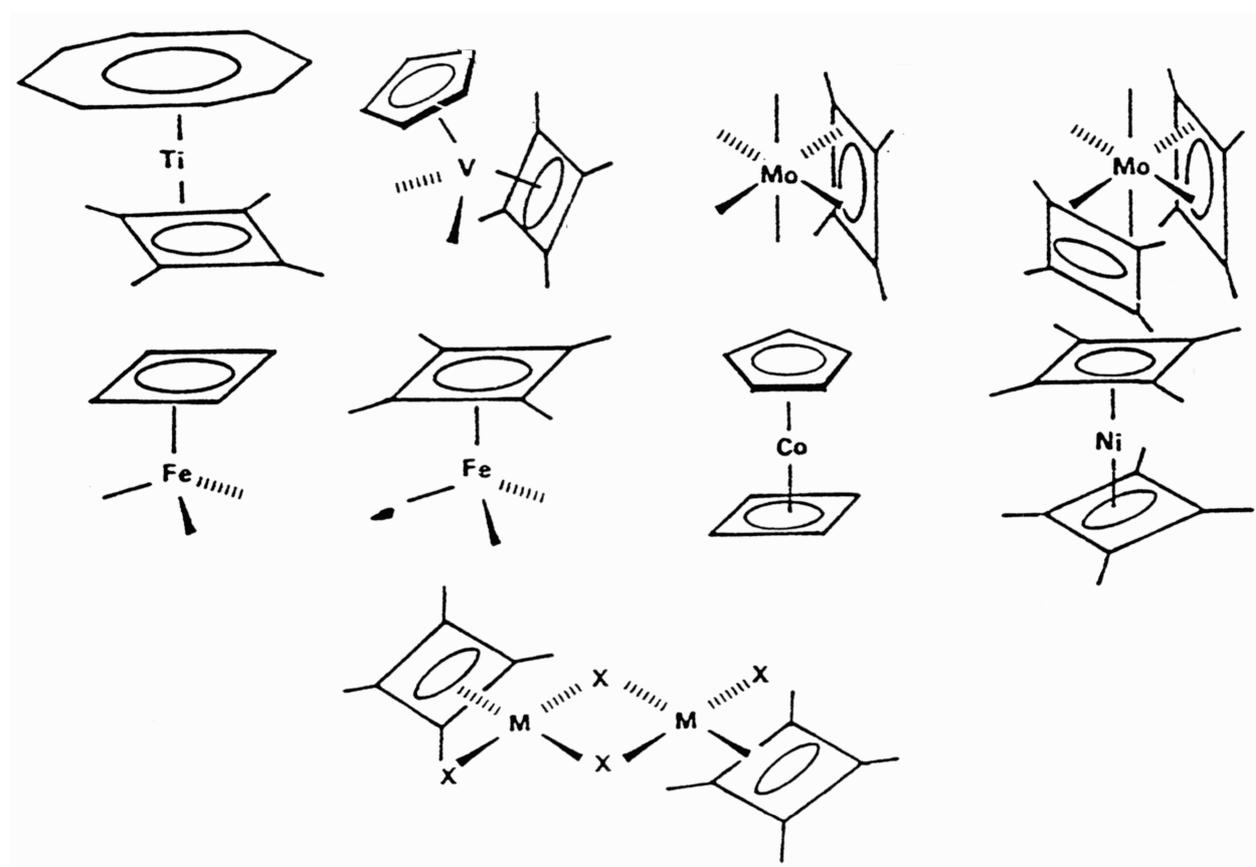
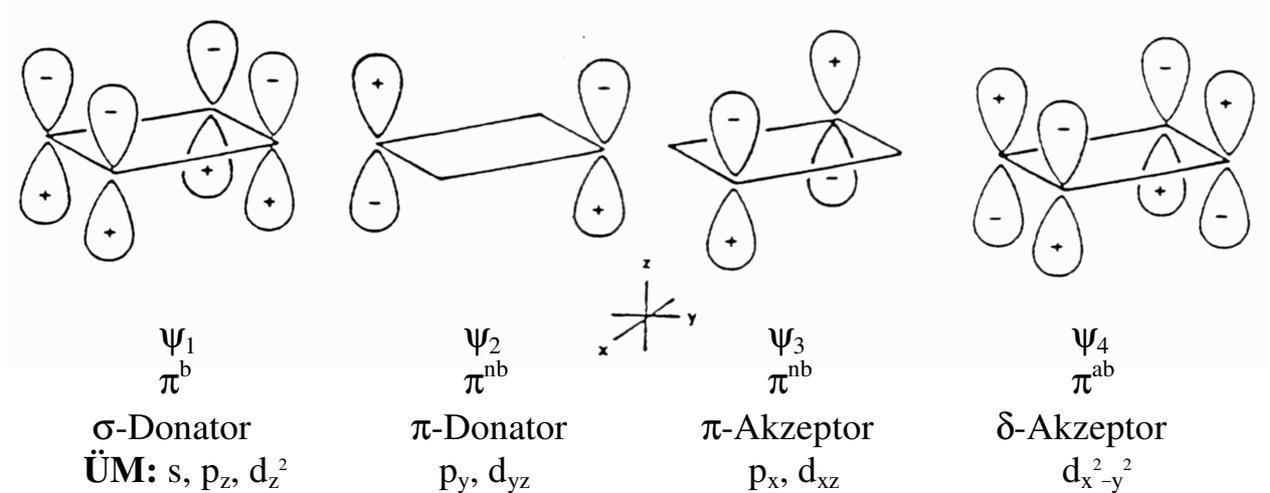


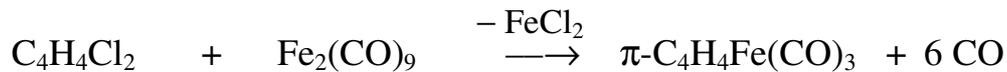
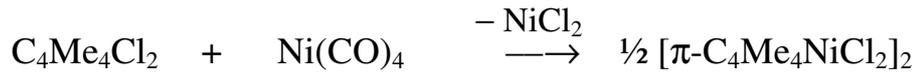
Abb. 41. Strukturen einiger η^4 -Cyclobutadien-Komplexe.

Struktur- und Bindungsverhältnisse

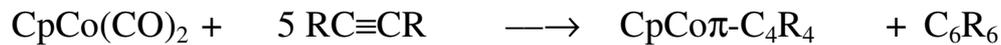


Die Darstellung von π -Cyclobutadien-Komplexen erfolgt nach folgenden Methoden:

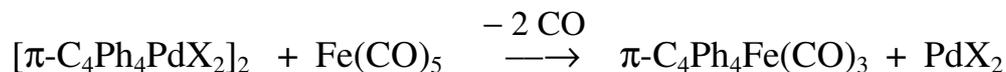
a) Enthologenierung von Dihalogencyclobuten mit Carbonylen



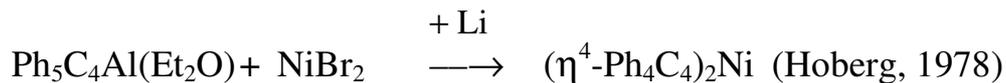
b) Cyclodimerisierung von Alkinen



c) Ligandenübertragungsreaktion



d) Ringkontraktion von Metallacyclopentadienen



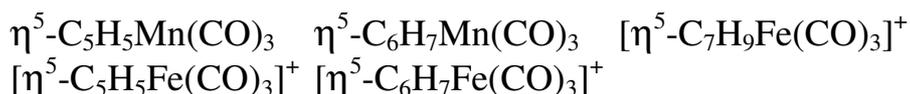
Die Reaktivität von $\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4$ -Komplexen zeigt sich besonders in der Bereitschaft zur *elektrophilen Substitution* (typisch aromatisch) unter Bildung von $\text{C}_4\text{H}_3\text{R}$ -Komplexen (R = COR, CHO, CH_2Cl usw.).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$ dient darüberhinaus als C_4H_4 -Quelle, die mit Alkinen zu *Dewarbenzol-Derivaten* oder mit p-Chinonen zu *Cuban-Systemen* abreagiert.

5.5 Dienyl-Komplexe (5e-Donoren)

Das Dienyl-System kann nicht nur im symmetrischen Fünfring $C_5H_5^-$ (= Cyclopentadienid-Anion = Cyclopentadienyl-Ligand = Cp), sondern auch in größeren Ringeinheiten (Sechs- und Siebenringen) auftreten; *Sandwich-Komplexe* werden nur vom η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden ausgebildet.

Isoelektronische Dienyl-Systeme



5.5.1 Metallocene = Binäre Cyclopentadienyl-ÜM-Komplexe

Entdeckung und Aufklärung

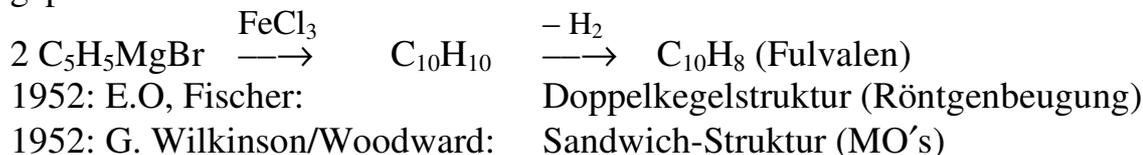
1951: Miller, Tebbott, Tremaine (USA)



1951: Kelly, Pauson (GB)



geplant war:



Allgemeine Verbindungstypen MCp_n (n = 1-4, vgl. Tab. 29 und Abb. 42)

Sie gehorchen **nicht** der 18 Elektronen-Regel

n = 1: Alkalimetalle, In, Tl

n = 2: Erdalkalimetalle, Lanthanoide

ÜM = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; Re, Ru, Os, Rh, Ir, Zn, Cd, Hg

VE = 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20;

IV HG = Si, Sn, Ge, Pb

n = 3: Lanthanoide, Ti

n = 4: Zr, Th, Nb, Ta, Mo, U, Nb, Hf

Tab. 29. Binäre Cyclopentadienyl-ÜM-Komplexe (vgl. Abb. 42).

III	IV	V	VI	VII	VIII	I
ScCp ₃	[TiCp ₂] ₂ TiCp ₃ TiCp ₄	VCp ₂ VCp ₂ ⁺	CrCp ₂ CrCp ₂ ⁺	MnCp ₂	FeCp ₂ FeCp ₂ ⁺	CoCp ₂ CoCp ₂ ⁺ NiCp ₂ NiCp ₂ ⁺ Ni ₂ Cp ₃ ⁺ Ni ₆ Cp ₆
YCp ₃	[ZrCp ₂] ₂ ZrCp ₄	NbCp ₄	[MoCp ₂] ₃ MoCp ₄		RuCp ₂ RuCp ₂ ⁺	RhCp ₂ RhCp ₂ ⁺ AgCpL
LnCp ₃ [*] AcCp ₄ [*]	HfCp ₄	TaCp ₄	[WCp ₂] ₂		OsCp ₂ OsCp ₂ ⁺	IrCp ₂ IrCp ₂ ⁺ Pt ₂ Cp ₄ AuCpL

* Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb; * Ac = Th, U.

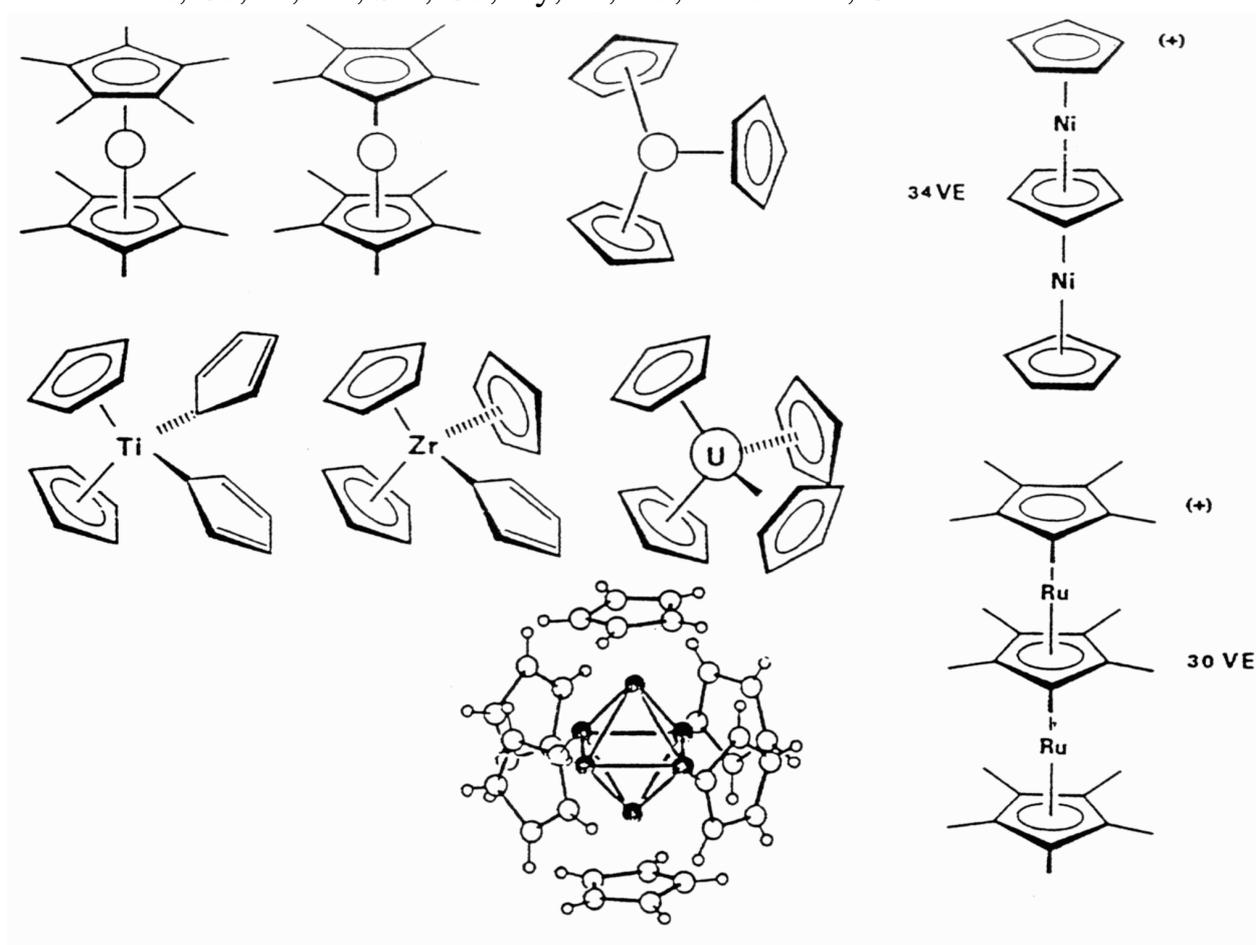


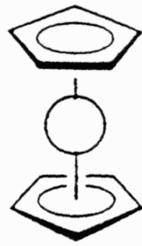
Abb. 42. Strukturen von binären Cyclopentadienyl-ÜM-Komplexen.

Tab. 30. Eigenschaften von Metallocenen.

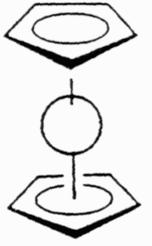
Typ	Bindung	Eigenschaften	Beispiele
Salzartig	Ionengitter	schwerflüchtig, hohe Fp. reaktiv gegen Luft, Wasser, nicht sublimierbar	n = 1: Alkali n = 2: Ca, Ba n = 2, 3: Lanthanoide
Zwischenstellung	teils ionisch, teils kovalent	sublimier- und teilweise hydrolysierbar (Ausnahme TiCp)	n = 1: In, Tl n = 2: Be, Mg, Sn, Pb; Mn, Zn, Cd, Hg
Kovalent	Molekülgitter σ, π-Donor- π-Akzeptor-Bindung	meist luftstabil, keine Hydrolyse leichte Sublimation	n = 2: übrige d-Elemente n = 3: Ti n = 4: Zr, Tl, Nb, Ta, Mo, W

Strukturelle Besonderheiten

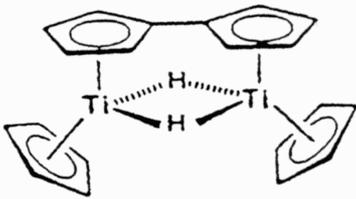
a) $M(C_5H_5)_2$: D_{5d} (staggered bisher), aber D_{5h} (**ekliptisch**)



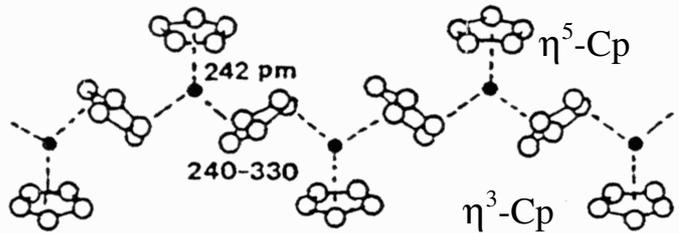
M	= Fe, Co, Ni	Ru, Os
VE	= 18, 19, 20	18, 18
M-C	= 204, 210, 218	221, 222 pm
Cp-Cp	= 332, 340, 360	368, 370 pm
Energiebarriere (gas):		4 kJ/Mol



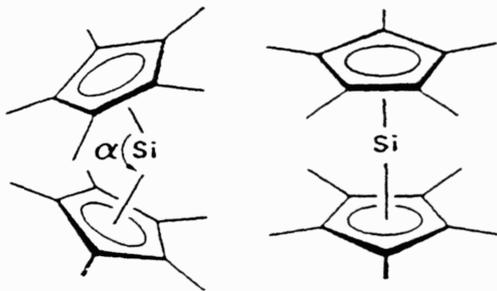
b) Titanocen:
mit Dihydrido-Fulvalen-Brücken



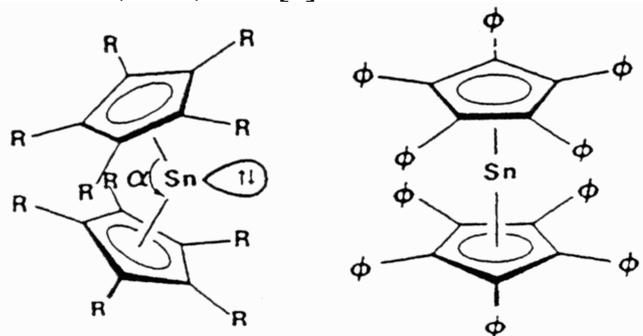
c) Manganocen:
gas/monomer bzw. fest/Kettenstruktur



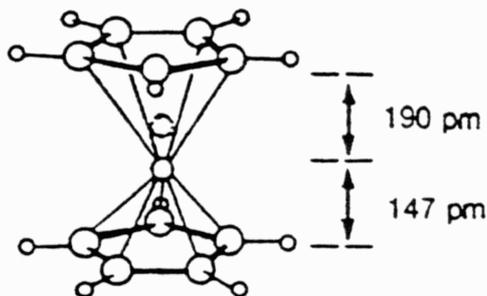
d) AX_2E -Typen (A = Si, Ge, Sn, Pb, gewinkelt und coplanar, M: sp^2 bzw. sp)
Silicocen: $Si(C_5Me_5)_2$
 $\alpha = 155$ und 180°



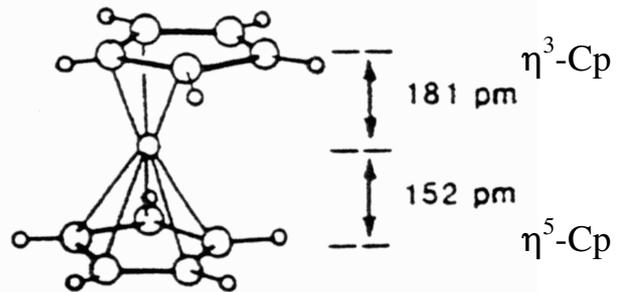
Stannocen: $Sn(C_5R_5)_2$
R = H, Me, Ph
 $\alpha = 125, 144, 180 [^\circ]$



e) Beryllocen: gas (ping-pong)



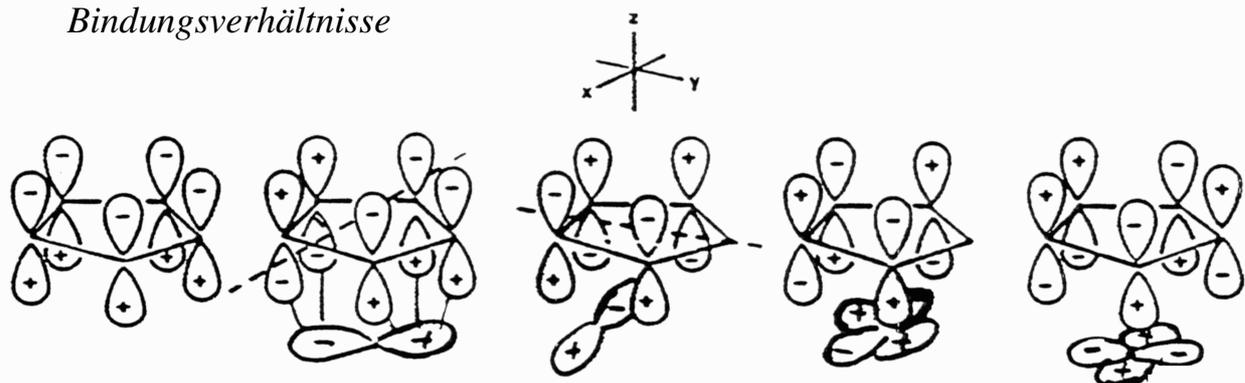
im Kristall (slipped-sandwich)



f) MCp_4 -Typen:

Komplex	$TiCp_4$	$ZrCp_4$	UCp_4
Bindungstyp	$Ti(\eta^5-Cp)_2(\eta^1-Cp)_2$	$Zr(\eta^5-Cp)_3(\eta^1-Cp)$	$U(\eta^5-Cp)_4$
$r(M^{4+})$	74 pm	91 pm	117 pm

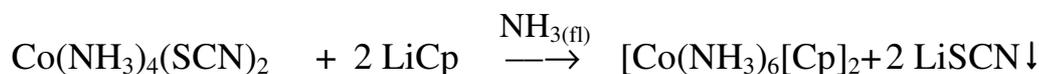
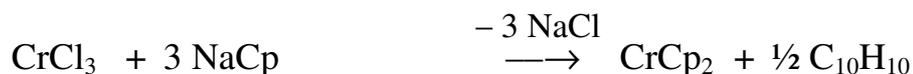
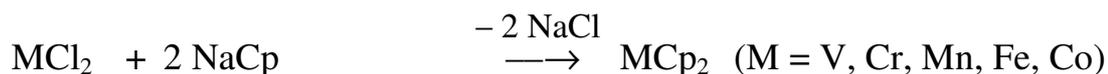
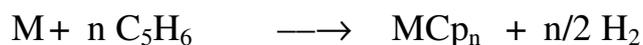
Bindungsverhältnisse


 $D_{5h}: \psi_1 (a_2'')$
 π^b
 σ -DonatorÜM: s, p_z , d_z^2
 $\psi_2 (e_1'')$
 π^b
 π -Donator p_y , d_{yz}
 ψ_3
 π^b
 π -Donator p_x , d_{xz}
 $\psi_4 (e_2'')$
 π^{ab}
 δ -Akzeptor d_{xy}
 ψ_5
 π^{ab}
 δ -Akzeptor $d_{x^2-y^2}$

In Metallocenen (in gestaffelter = D_{5d}) wie ekliptischer Konformation (D_{5h}) werden die Cp-Orbitale paarweise zu symmetrieadaptierten Linearkombinationen vereint und mit den symmetrieanalogen Atomorbitalen des ÜM kombiniert, das resultierende *MO-Diagramm für Metallocene mit D_{5d} -Symmetrie* ist in Abb. 43 dargestellt.

Darstellung von Metallocenen:

a) Anionische Cyclopentadienylierung (Salzmetathese)

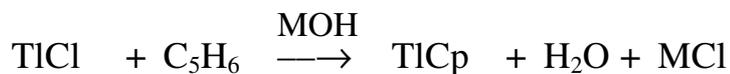
b) Oxidative Cyclopentadienylierung (Metall + C_5H_6)

n M

1 Li, Na, K (leicht)

2 Mg, Fe ($\geq 50^\circ C$)

c) *Direkte Cyclopentadienylierung* (Metallsalz + C₅H₆ + Base)



Ligand orbitals Metallocene orbitals Metal orbitals

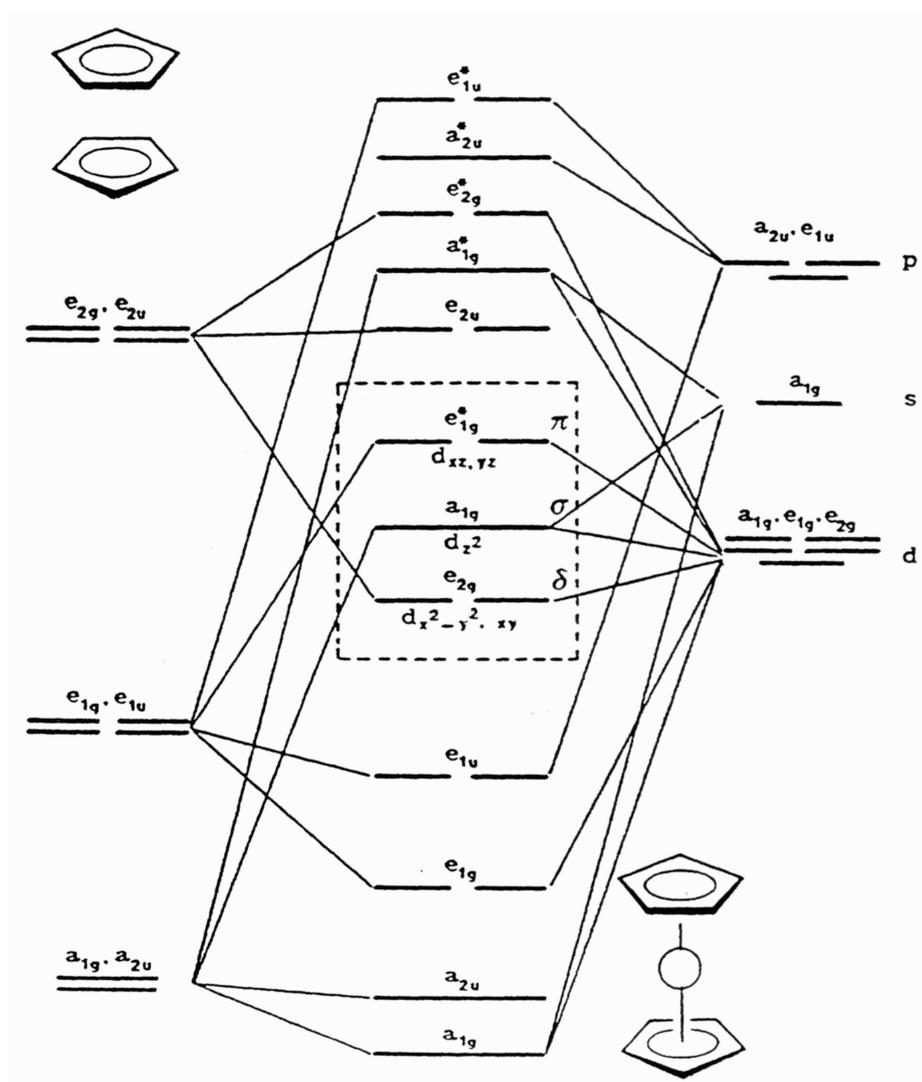
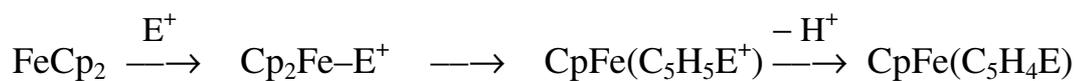


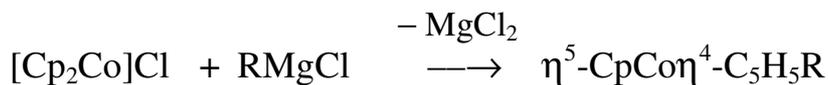
Abb. 43. Vereinfachtes MO-Diagramm für Metallocene (D_{5d}-Symmetrie).

Reaktionen von Metallocenen:

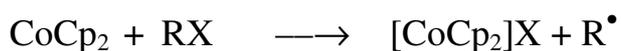
a) *Elektrophile Substitutionen* (speziell FeCp₂)



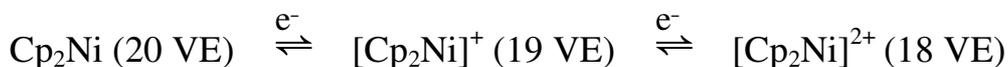
b) *Nukleophile Addition* (speziell CoCp₂⁺)



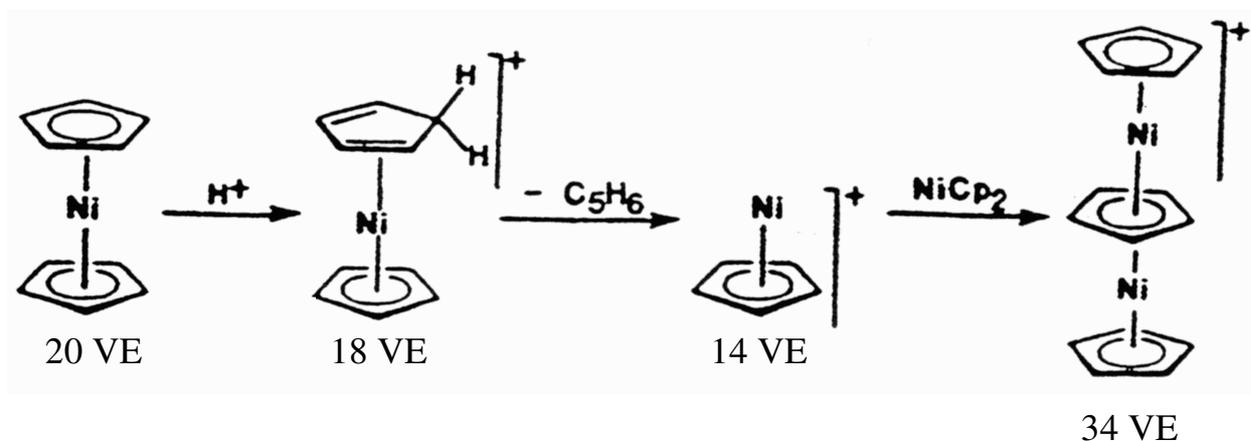
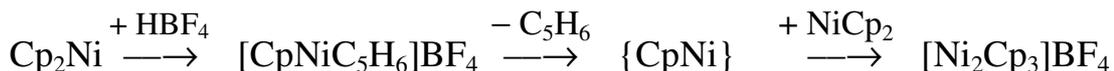
c) *Reduktionsreaktionen* (speziell CoCp_2)



d) *Oxidationsreaktionen* (speziell $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Co}, \text{Ni}$)



e) *Elektrophiler Abbau zu Tripeldecker-Sandwich-Komplexen* (Werner, 1972)



Nucleophil

Elektrophil

Inzwischen sind „Hexadecker-Komplexe“ (BNS-Heterocyclen) zugänglich

5.5.2 Cyclopentadienylmetallcarbonyle

Übersicht und Strukturen

Es gibt ein- und mehrkernige Cyclopentadienylmetallcarbonyle; die ein-kernigen (ÜM mit ungerader Elektronenzahl) werden als Halbsandwich-Komplexe bezeichnet, zweikernige können M–M-Einfach- (ÜM mit gerader Elektronenzahl), -Zweifach- und -Dreifachbindungen aufweisen und zeigen z.T. fluktuierendes Verhalten; die mehrkernigen bilden die üblichen Clusterstrukturen (nach *Wade*) aus. Eine Übersicht findet sich in Tab. 31, die wichtigsten Strukturen sind in Abb. 44 dargestellt.

Tab. 31. Die wichtigsten Cyclopentadienylmetallcarbonyle.

IV	V	VI	VII	VIII		
M^*	$CpM(CO)_4$	$[CpM(CO)_3]_2$	$CpM(CO)_3$	$CpFe(CO)_3^+$	$CpCo(CO)_2$	$[CpNiCO]_2$
	$CpV(CO)_3^{2-}$	$CpM(CO)_3^-$	$Cp^*M(CO)_3$	$CpM(CO)_2^-$	$[CpCoCO]_2$	$M^5(CO)_2$
	Cp_2VCO	$CpM(CO)_4^+$	$M^3(CO)_3$	$[CpM(CO)_2]_2$	$[CpRhCO]_2$	$[CpPtCO]_2$
	$M^1(CO)_5$	$[CpM(CO)_2]_2$		$[CpFeCO]_4$	$[CpRhCO]_3$	
	$M^2(CO)_7$	Cp_2MoCO			$M^4(CO)_2$	

$M^* = Cp_2M(CO)_2$, $M^1 = Cp_2V_2$, $M^2 = Cp_3Nb_3$, $M^3 = Cp_2^*Re_2$, $M^4 = Cp_3Ir_3$, $M^5 = Cp_3Ni_3$. Es gibt auch $CpCuCO =$ isoelektronisch zu $CpNiNO$ und $CpRhSO$ (Melkschemel-Vbdg).

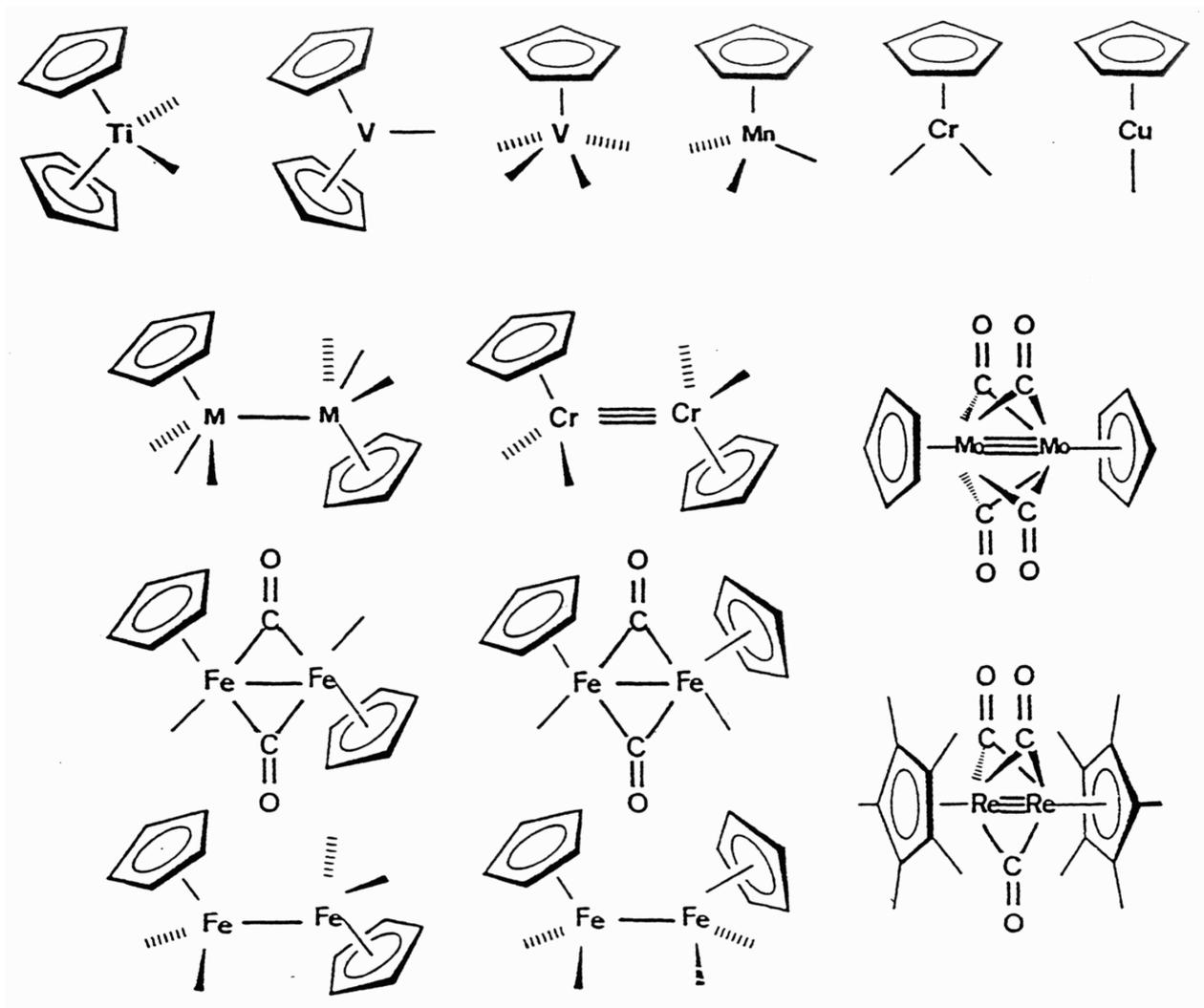


Abb. 44. Strukturen einiger Cyclopentadienylmetallcarbonyle.

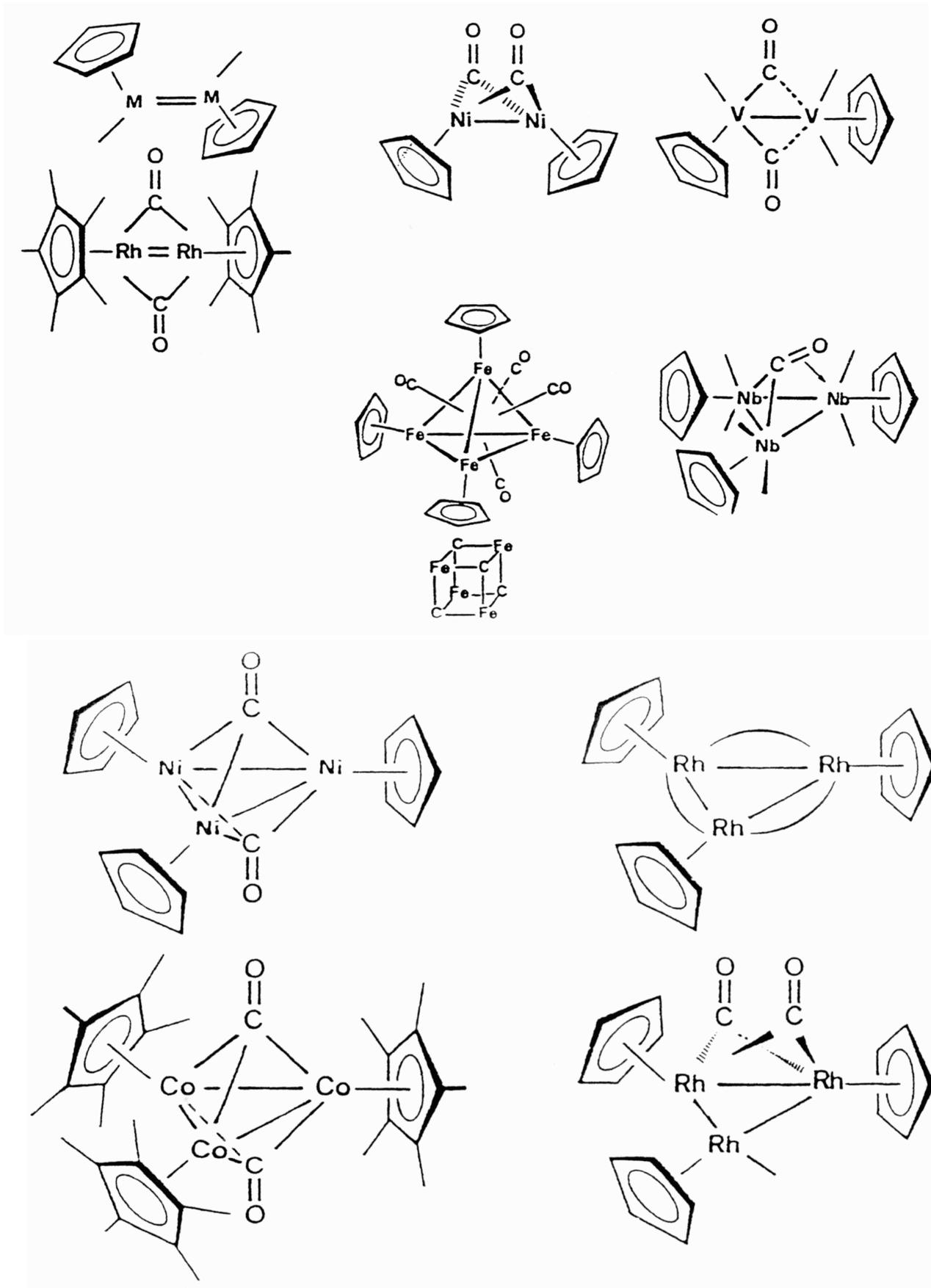
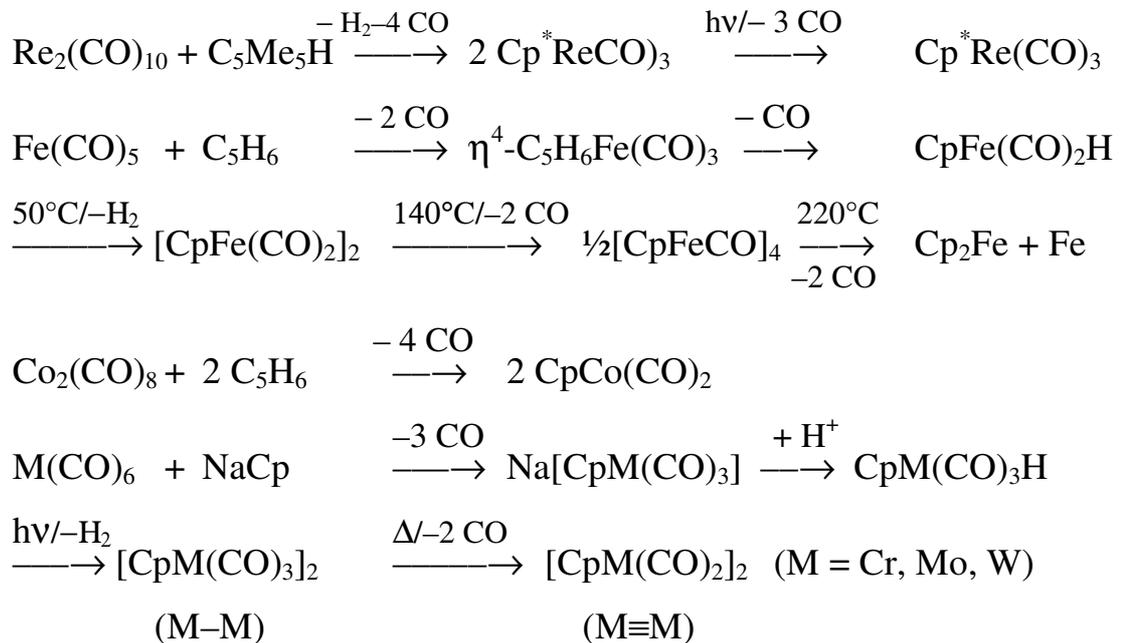


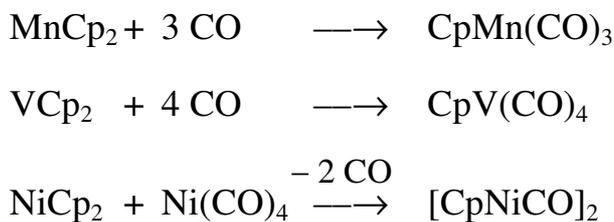
Abb. 44 (Fortsetzung).

Darstellung von η^5 -Cp-Metallcarbonylen:

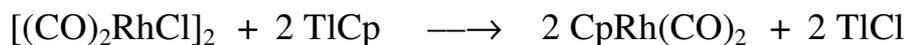
a) *Substitution von $\dot{U}M$ -Carbonylen mit CpX (X = H, Na)*



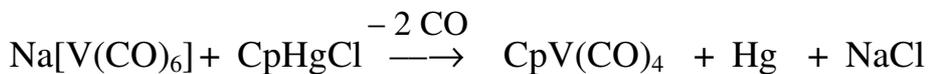
b) *Carbonylierung von Metallocenen*



c) *Anionische Cyclopentadienylierung*



d) *Oxidative Cyclopentadienylierung von Carbonylderivaten*

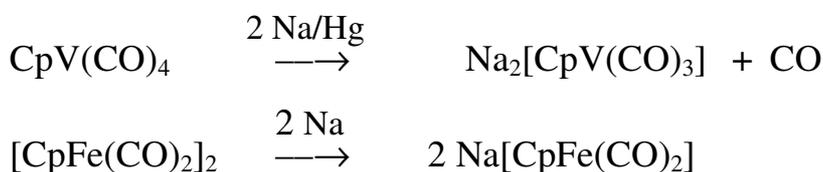


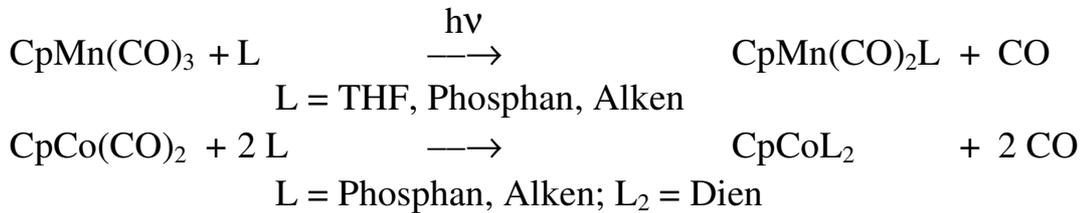
e) *Reduktive Carbonylierung von Cyclopentadienylmetallhalogeniden*



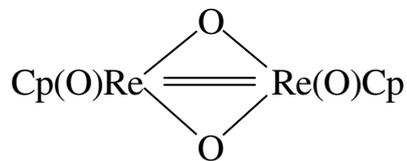
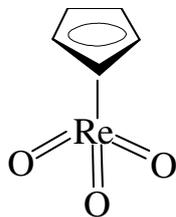
Reaktionen von η^5 -Cp-Metallcarbonylen:

a) *Reduktionsreaktionen*

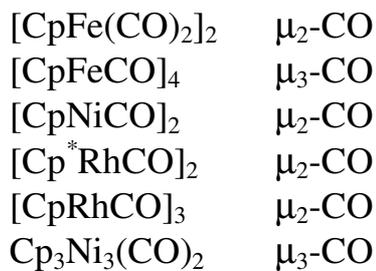
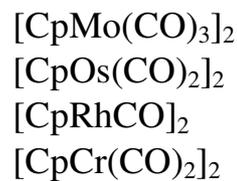


b) *Oxidationsreaktionen mit Halogenen*c) *Substitution von CO-Liganden*d) *Ringsubstitutionsreaktionen*

$\text{CpV}(\text{CO})_4$, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ gehen wie Cp_2Fe bereitwillig *typisch aromatische* elektrophile Substitutionsreaktionen ein.

e) *Oxidative Decarbonylierung**Strukturelle Besonderheiten:*

a) Terminale bzw. verbrückende CO-Liganden existieren in Abhängigkeit von der Natur des zentralen ÜM (vgl. Abb. 44):

Komplexe mit CO-Brücken*Komplexe ohne CO-Brücken*

b) *Fluktuierendes Verhalten*

In Lösungen von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ werden sowohl *cis/trans-Isomerisierung* als auch *scrambling-Phänomene* und damit 4 Isomere (vgl. Abb. 44) nachgewiesen (F. A. Cotton, 1973):

verbrückt	trans (C_{2h} -Symmetrie)	cis (C_{2v} -Symmetrie)
unverbrückt	dito	dito

c) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ (Strukturfluktuation = Nichtrigidität)

Äquivalenz der Protonen des $\eta^1\text{-Cp}$ -Liganden bei RT durch rasche sigmatrope Verschiebungen der 1-5-Protonen, die durch *Einfrieren* nachweisbar werden (vgl. Abb. 45).

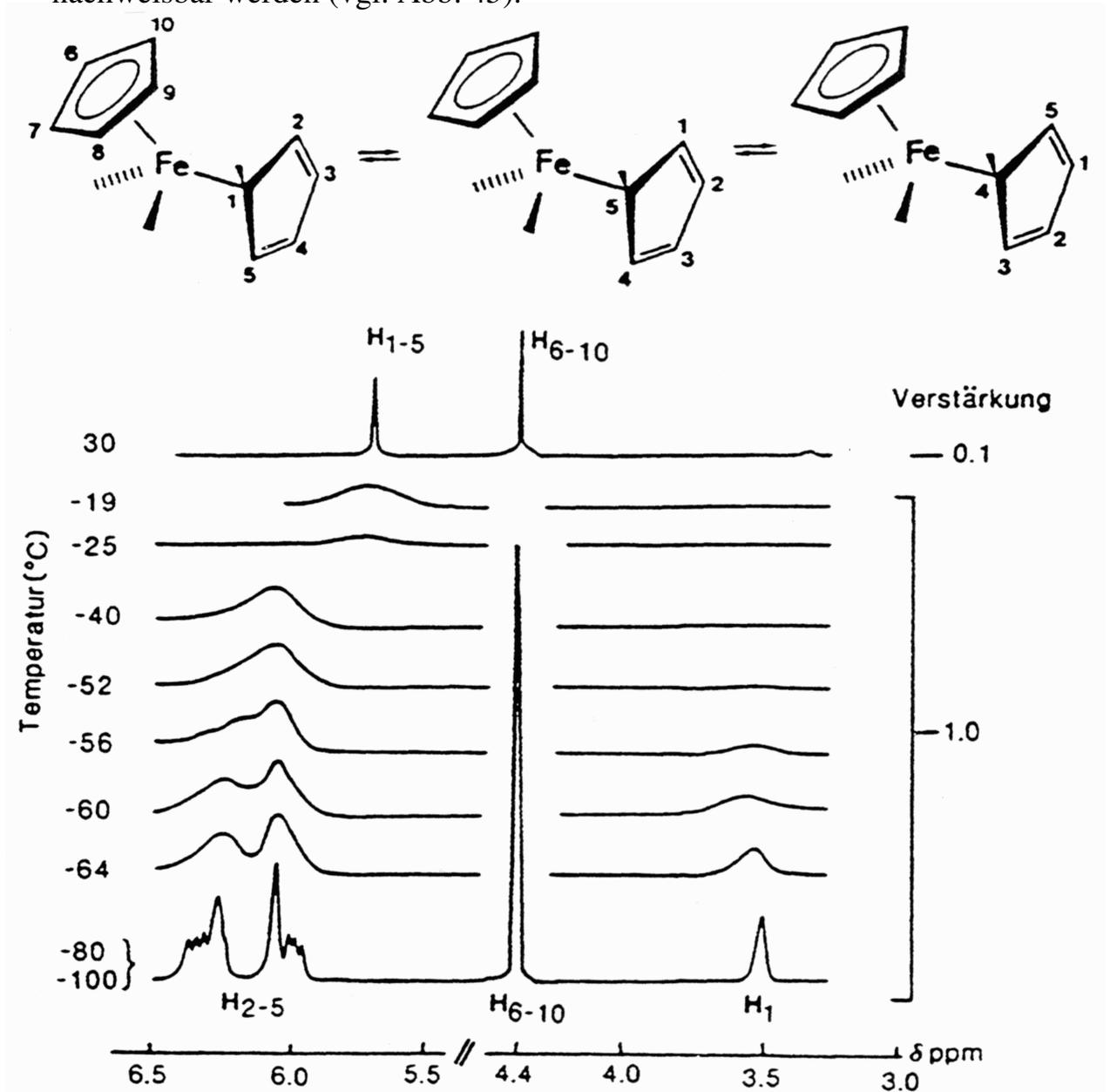


Abb. 45. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von $\eta^5\text{-CpFe}(\text{CO})_2\eta^1\text{-Cp}$.

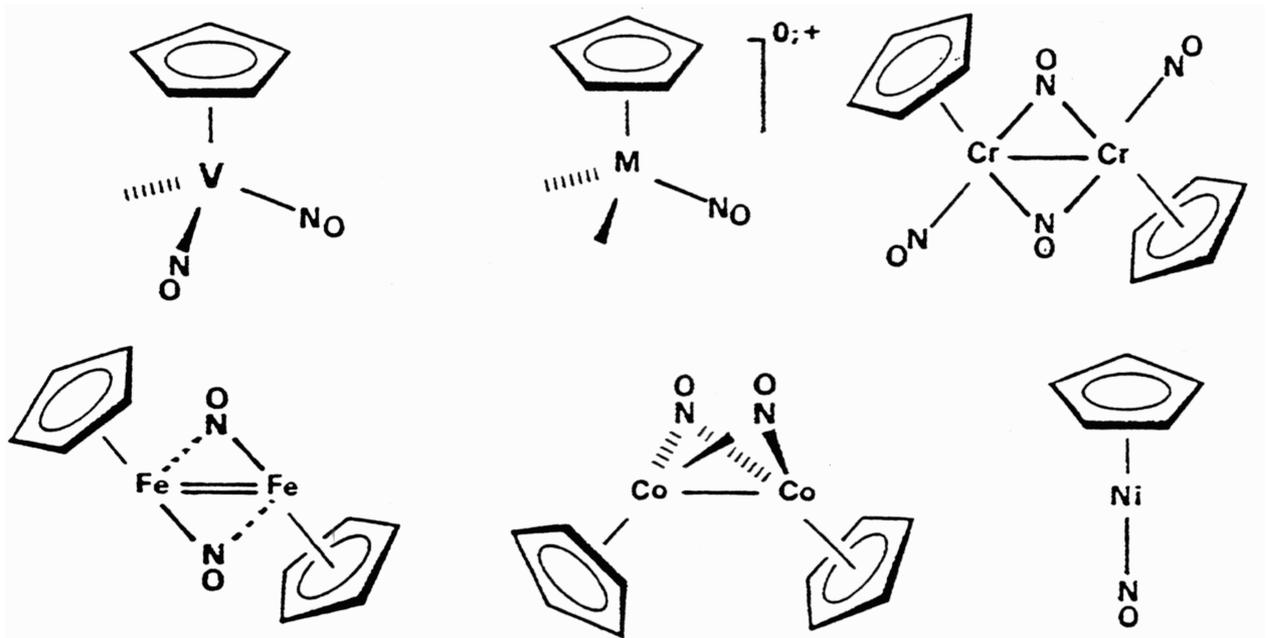
5.5.3 Cyclopentadienyl-Metall-Nitrosyle

Übersicht und Strukturen:

NO tritt hier praktisch nur als 3 e-Donor auf, es gibt ein- und zwei-kernige Beispiele binärer Vertreter, aber auch ternäre mit Kohlenmonoxid als Co-Liganden; NO kann terminal und verbrückend auftreten (vgl. Tab. 32 und Abb. 46).

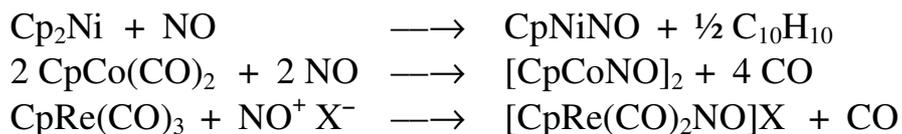
Tab. 32. Binäre und ternäre Cyclopentadienylmetallnitrosyle.

V	VI	VII	VIII		
CpVCO(NO) ₂	CpCr(CO) ₂ NO [CpCr(NO) ₂] ₂	MnNO ⁺ [Re]NO ⁺	[CpFeNO] ₂	[CpCoNO] ₂	CpNiNO
[Mn] = CpMn(CO) ₂ , [Re] = CpRe(CO) ₂					



Tab. 46. Strukturen einiger Co-NO-Komplexe.

Die Darstellung erfolgt über Nitrosylierung von Metallocenen oder Cyclopentadienylmetallcarbonylen mit NO bzw. NO⁺:



5.5.4 Cyclopentadienyl-Metall-Hydride

Übersicht und Strukturen

Dieser Verbindungstyp wird vor allem von 4d- und 5d-Metallen realisiert, analoge Komplexe der 3d-Metalle neigen zur H_2 -Eliminierung und Dimerisierung; mit Carbonyl- als Co-Liganden existieren dagegen auch von 3d-Metallen relativ stabile Vertreter (vgl. Tab. 33 und Abb. 47).

Tab. 33. Einige Cyclopentadienylmetall(carbonyl)hydride.

V	VI	VII	VIII
Cp_2NbH_3	Cp_2MoH_2	Cp_2TcH	$\{Cp_2FeH^+\}$
Cp_2TaH_3	Cp_2WH_2	Cp_2ReH	
	$Cp_2WH_3^+$	$Cp_2Re_2H_2^+$	
		Cp^*ReH_6	
	$CpM(CO)_3H$		$CpFe(CO)_2H$
			$CpRu(CO)_2H$

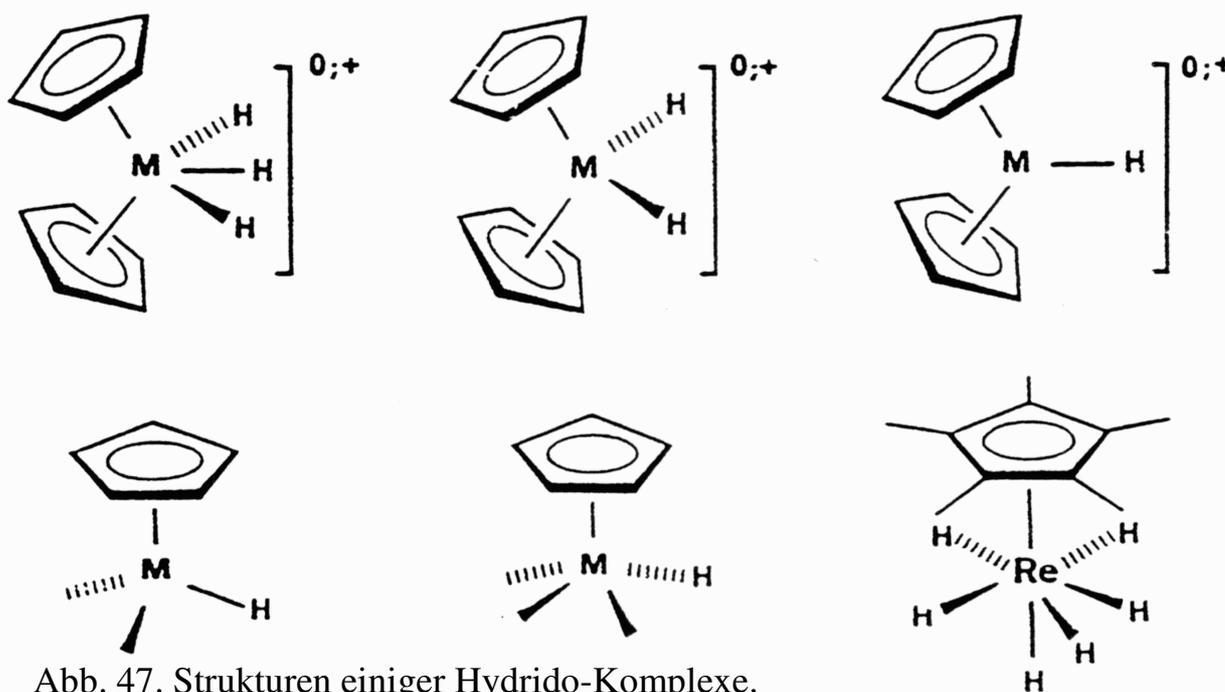
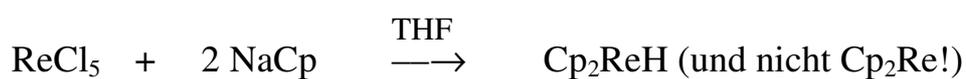
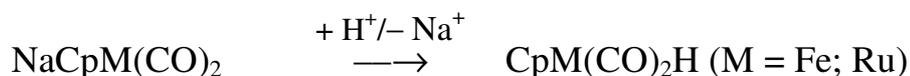


Abb. 47. Strukturen einiger Hydrido-Komplexe.

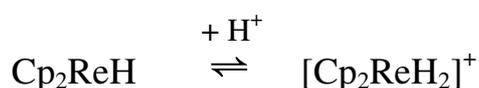
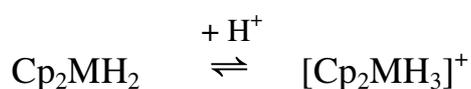
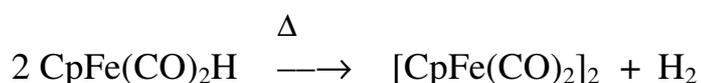
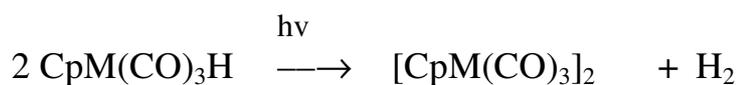
Darstellung der η^5 -Cp-Metall(carbonyl)hydride

a) Reduktive Cyclopentadienylierung von $\ddot{U}M$ -Halogeniden



b) *Protonierung der Metallate**Reaktivität der η^5 -Cp-Metall(carbonyl)hydride*a) *Protonierbarkeit*

Sie beruht auf der Nucleophilie eines freien, mehr metallständigen, nichtbindenden MO's im Grenzorbitalbereich.

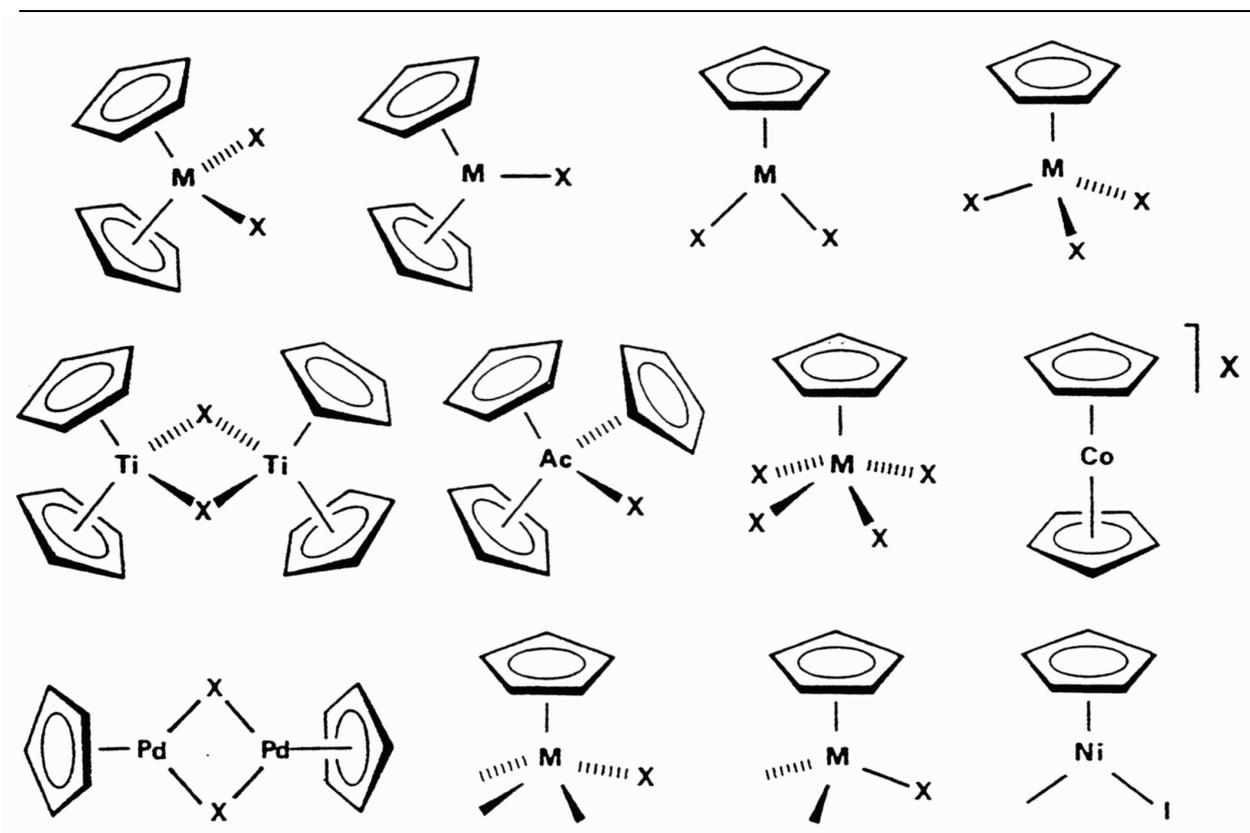
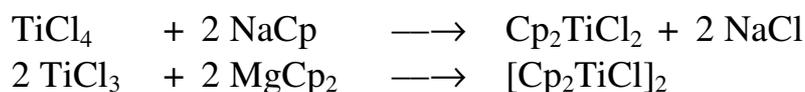
b) *H₂-Eliminierung***5.5.5 Cyclopentadienyl-Metall-Halogenide***Übersicht und Strukturen*

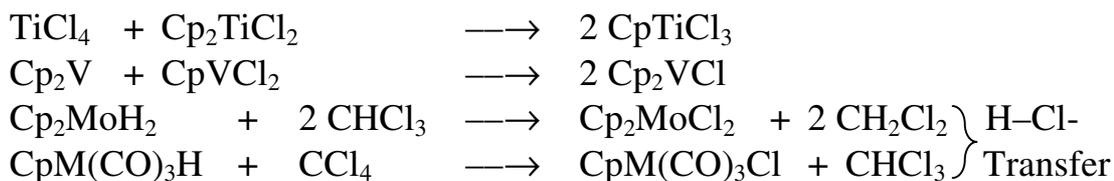
Halogeno-Liganden sind wie Hydrido-Liganden 1e-Donatoren, von dieser Verbindungsklasse sind aber weitaus mehr Beispiele als im vorstehenden Kapitel bekannt, es existieren vor allem auch gemischte Cyclopentadienyl-Carbonyl-Metall-Halogenide (vgl. Tab. 34 und Abb. 48).

Tab. 34. Die wichtigsten Cyclopentadienyl-(Carbonyl)-Metall-Halogenide.

III	IV	V	VI	VII	VIII
Cp ₂ ScCl	CpTiX ₂	CpVCl ₂	CpCrX ₂	– Cp ₂ FeF	Cp ₂ CoCl [CpPdCl] ₂
CpYCl	CpTiCl ₃	CpVCl ₃	Cp ₂ CrI		
CpYCl ₂	[CpTiCl] ₂	Cp ₂ VX	Cp ₂ MoX ₂		
	CpZrCl ₃	Cp ₂ VCl ₂	Cp ₂ WX ₂		
	Cp ₂ MCl ₂	CpNbCl ₂	CpMoCl ₄		
Cp ₂ LnCl		Cp ₂ NbCl ₂			
Cp ₃ AcCl		CpNbCl ₄			
		CpTaCl ₄			
			CpM(CO) ₃ X	CpM(CO) ₂ X	CpNiCO I

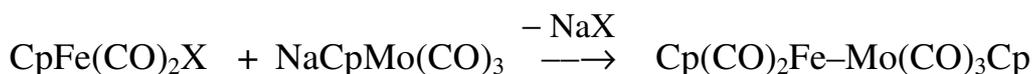
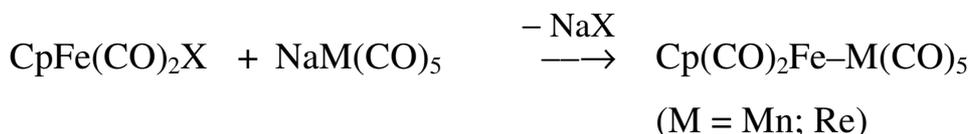
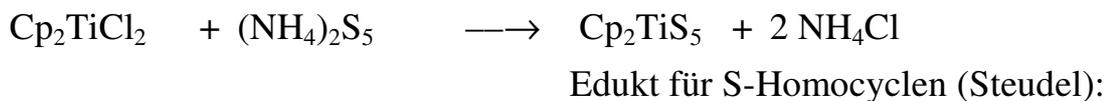
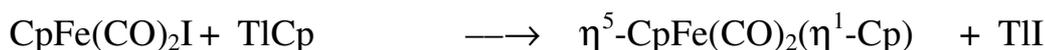
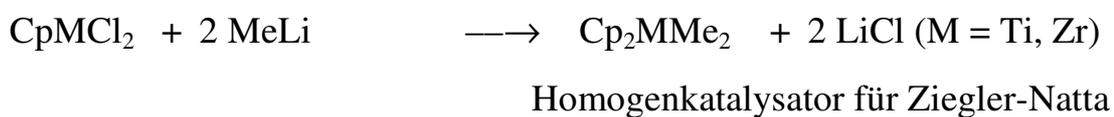
X = Cl, Br, I; Ln = einige Lanthanoide; Ac = Th, U

Abb. 48. Strukturen von η^5 -Cyclopentadienyl(carbonyl)metallhalogeniden.*Darstellung der η^5 -Cp-Metall(carbonyl)halogenide**a) Partielle anionische Cyclopentadienylierung*

b) *Symproportionierung*c) *Oxidative Spaltung von Dimeren*

Reaktivität der η^5 -Cp-Metall(carbonyl)halogenide:

Dieser Verbindungstyp ist ein wichtiges Synthon zur Knüpfung von $\text{ÜM-Kohlenstoff-}\sigma$ -Bindungen und ÜM-ÜM -Bindungen:



5.5.6 Cyclopentadienyl-Metall- π -Perimeter-Komplexe

In Kombination mit der Cyclopentadienyl-Metall-Schutzgruppe lassen sich Metall- und damit Elektronenzahl-abhängig die cyclisch konjugierten Systeme $\text{C}_n\text{H}_n^{+0, -2-}$ als Liganden in gemischte *Sandwich-Komplexe* einbauen, die der 18-Elektronen-Regel gehorchen. Daneben sind auch analoge Komplexe mit $\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexfragmenten bekannt (vgl. Abb. 49).

V	VI	VII	VIII		
CpV!	CpCr	CpMn	CpFe	CpCo	CpNi
$\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$	$\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$	$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	$\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4$	$\eta^3\text{-C}_3\text{R}_3$
V	VI	VII	VIII		
(CO) ₃ V	(CO) ₃ Cr	(CO) ₃ Mn	(CO) ₃ Fe	(CO) ₃ Co	–
$\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$	$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	$\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4$	$\eta^3\text{-C}_3\text{R}_3$	

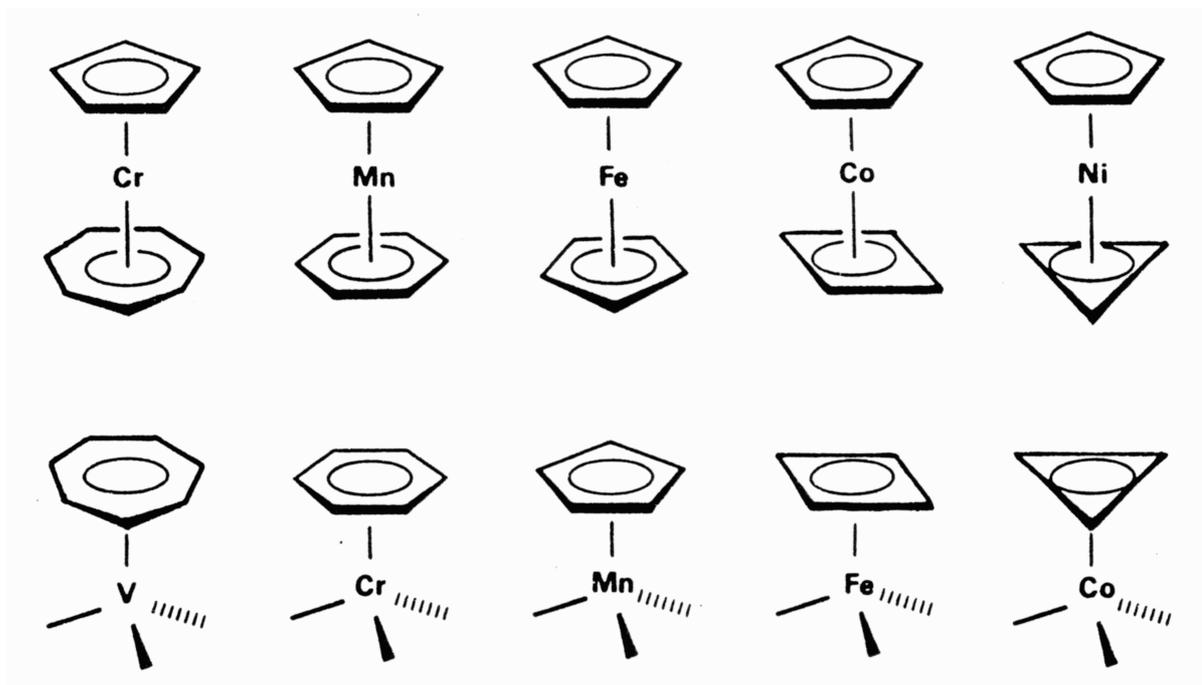


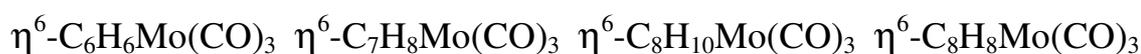
Abb. 49. Isoelektronische π -Perimeter-Komplexe mit MCp- bzw. $\text{M}(\text{CO})_3$ -Basis.

5.6 Trien-Komplexe (6e-Donoren, η^6 -Aromaten-Komplexe)

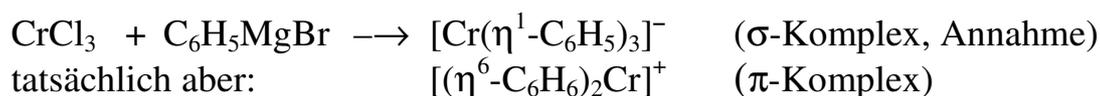
6e-Donatoren können nicht nur im *Sechsring* (= Benzol), sondern auch im *Sieben-* (= Cycloheptatrien) und *Achtring* (= Cyclooctatetraen) vorliegen, aber nur mit Benzol (oder anderen z.B. *substituierten* oder *annellierten Aromaten* = *Arene*) resultieren die typischen *Sandwich-Komplexe*. Sie gehorchen wie die Metallocene (14 – 20 VE) nicht streng der 18-Elektronen-Regel (16 – 21 VE); meist sind auch die stabileren Tri- bzw. Hexamethylbenzol-Derivate bekannt. Tripeldecker-Komplexe mit Arenliganden sind ebenfalls inzwischen dargestellt worden (Jonas, 1983 bzw. Lamanna, 1987).

5.6.1 Strukturen und Bindungsverhältnisse in η^6 -Aren-Komplexen

Isoelektronische Systeme (6 π -Elektronen):



Die ersten π -Benzol-Komplexe waren die sog. *Polyphenylchrom-Verbindungen* (Hein, 1919):



Es existieren kaum *binäre Bisaren-Komplexe*, sondern mehr *ternäre Verbindungen*, meist mit Cp- oder CO- als Co-Liganden, eine Übersicht zeigt Tab. 35, die Strukturen sind in Abb. 50 dargestellt.

Tab. 35. Einige binäre und ternäre η^6 -Aren-ÜM-Komplexe (vgl. Abb. 50).

IV	V	VI	VII	VIII		
Ar_2T	Ar_2V	Ar_2M	CpMnAr	Ar_2M^{2+}	Ar_2Co	$\text{Ar}_2\text{Ni}^{2+}$
	Ar_2V^+	Ar_2Cr^+	CpReAr	CpFeAr	Ar_2M^{n+}	
	Ar_2V^-		Ar_2Re^+	CpFeAr^+	(n = 1-3)	
	Ar_2Nb				CpCoAr^{2+}	
	ArV(CO)_4^+	ArM(CO)_3	ArMn(CO)_3^+	ArFe(CO)_2		
	$\text{Cp}_2\text{V}_2\text{Ar}^*$	Cr_2Ar_3^*		$\text{M}^1\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{M}^2(\text{CO})_2^+$	
	(26 VE)	(30 VE)			(48 VE)	

$\text{M}^1 = \text{Os}_3(\text{CO})_9$, $\text{M}^2 = \text{Co}_3\text{Ar}_3$, $\text{Ar} = \eta^6\text{-Benzol(derivat)} = \eta^6\text{-Aren}$;

* Tripeldecker

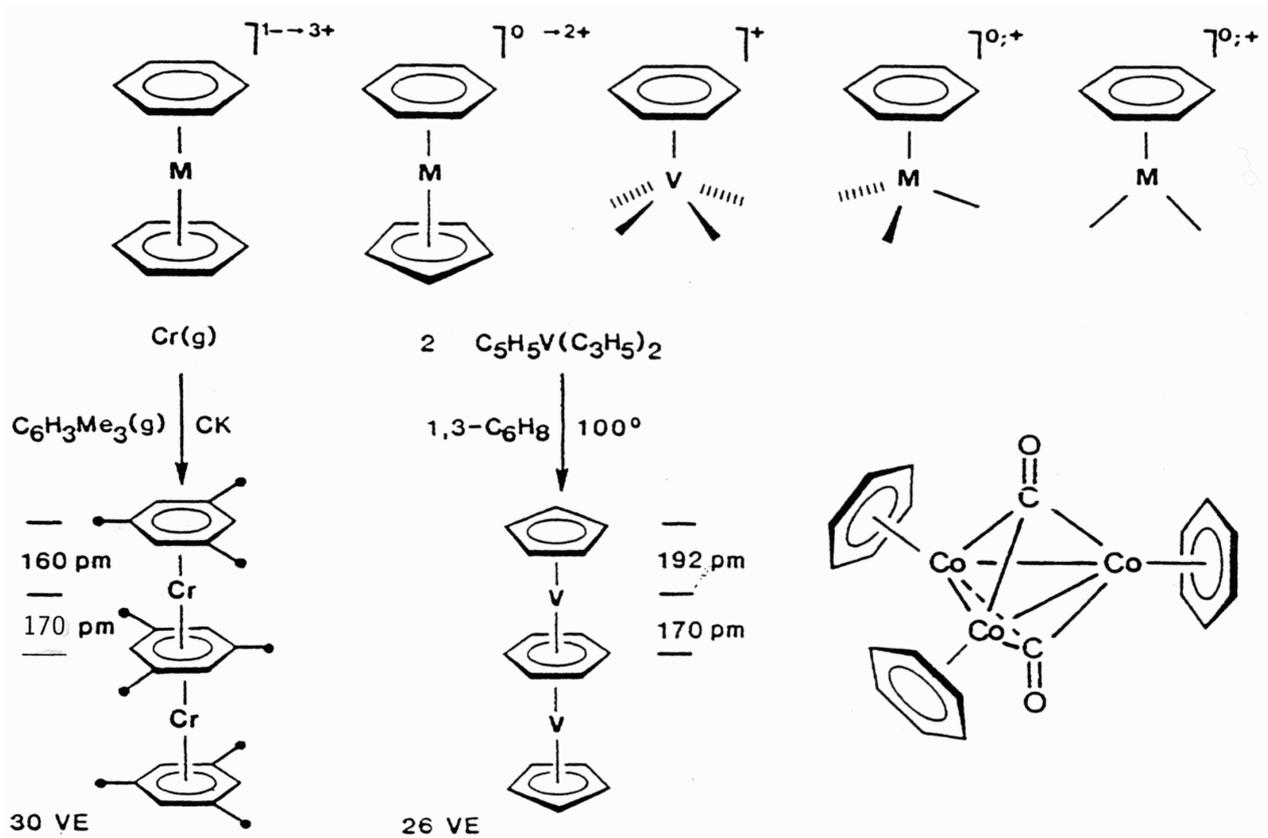


Abb. 50. Strukturen von binären und ternären η^6 -Aren-Komplexen.

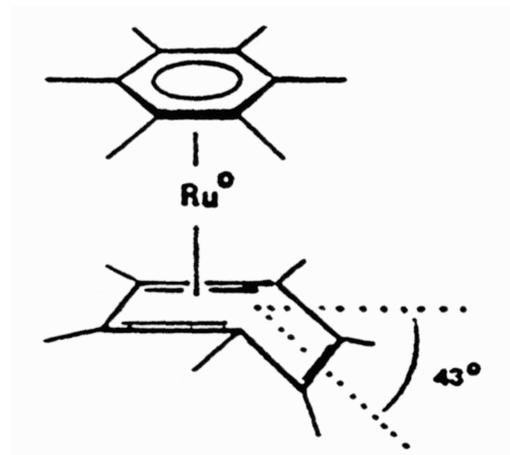
Strukturelle Besonderheiten:

a) $\text{M}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$ (M = Cr, Mo, W):

ekliptische Anordnung der nicht exakt planaren Sechsringe, deshalb Streitfrage wegen D_{6h} - (Benzol) oder D_{3d} -Symmetrie ((Cyclohexatrien) ?

Für M = Cr als Beispiel: C–C = 142 pm, Cr–C = 213 pm, Ring–Ring = 322 pm

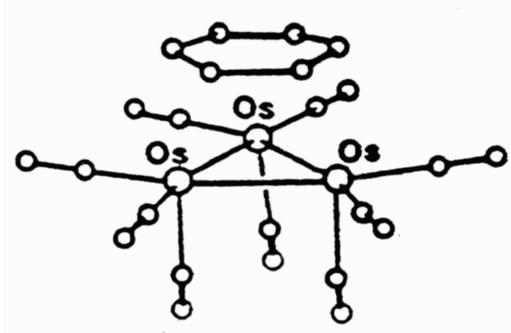
b) $\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2$: 20 VE (?), aber fluktuierende Struktur mit $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6\text{-Ru-}\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_6$ (18 VE):



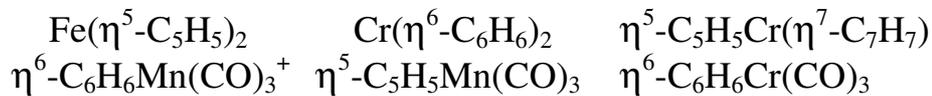
- c) $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$: (Pianostool-Form) weist gestaffelte Anordnung der $(\text{CO})_3$ - und C_6H_6 -Liganden auf:



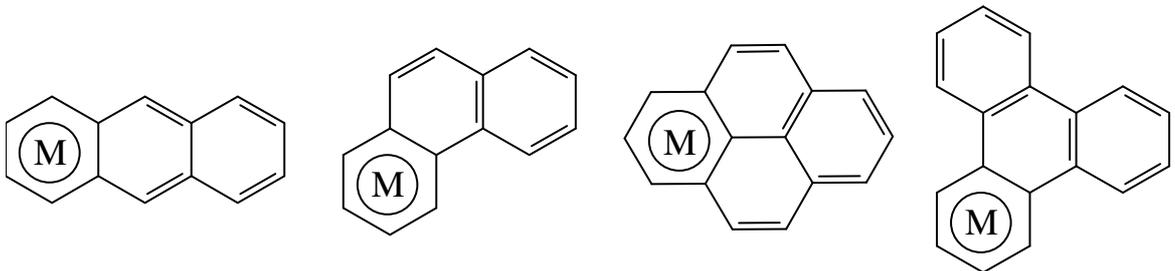
- d) $\text{Os}_3(\text{CO})_9\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$: eigentlich $(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Os}_3(\text{CO})_9$, ein flächendeckender Arenligand mit metallkoordinierten C_2 -Einheiten (Johnson, Lewis, 1985); Modellsystem für Chemiesorption von Benzol an $\text{Rh}_{\text{metall}}$:



- e) Isoelektronische Systeme:



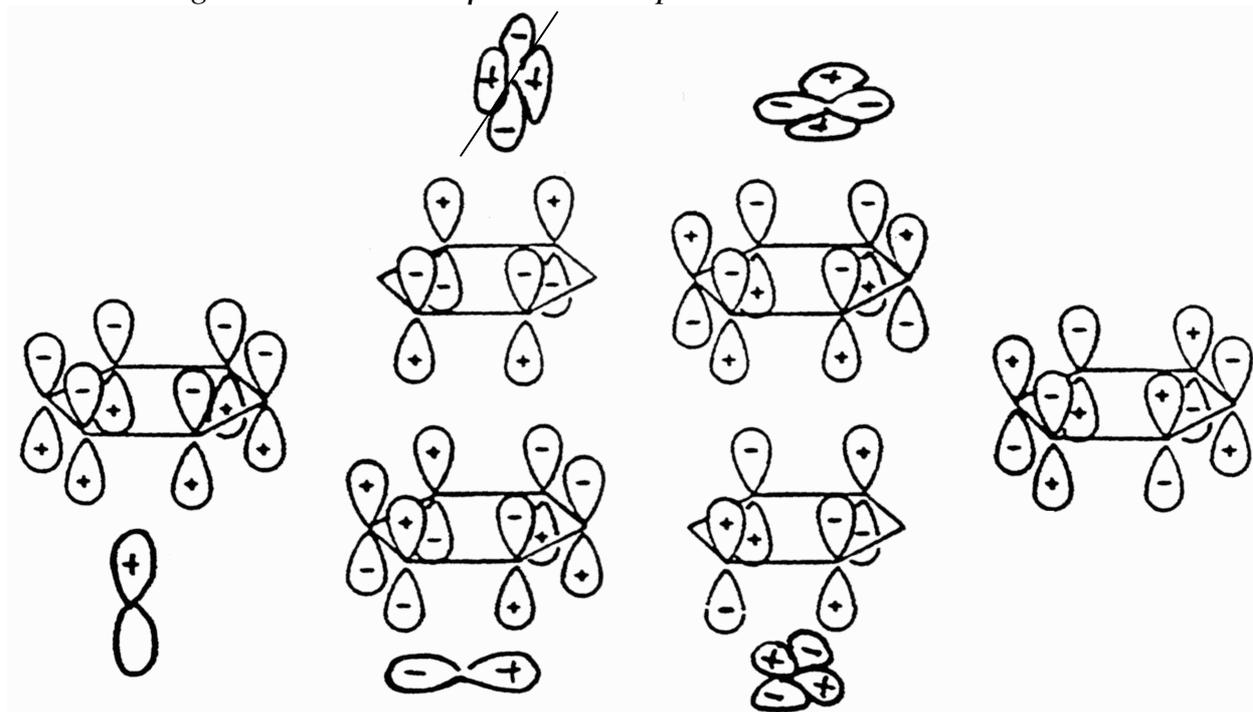
- f) Im Falle höher *annellierter Aromaten* bevorzugt das ÜM jeweils den Ring mit dem *höchsten Index* lokaler Aromatizität (terminaler Ring):



- g) Es existieren auch $(\eta^{12}\text{-}[2,2]\text{Paracyclophan})\text{-ÜM}$ -Komplexe d.h. komprimierte Sandwich-Komplexe (Boekelheide, Elschenbroich):



Bindungsverhältnisse in η^6 -Aren-Komplexen



D_{6h} : Ψ_1 (a_{2u})
 π^b

σ -Donator

ÜM: s, p_z , d_z^2

Ψ_2 ; Ψ_3 (e_{1g})
 π^b

π -Donator

p_x , d_{xz}
 p_y , d_{yz}

Ψ_4 ; Ψ_5 (e_{2u})
 π^{ab}

δ -Akzeptor

d_{xy}
 $d_{x^2-y^2}$

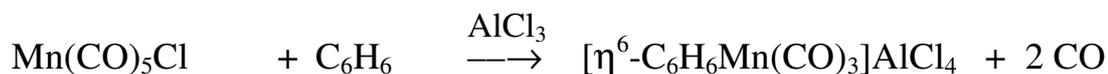
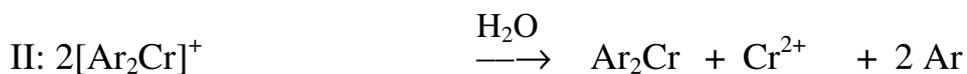
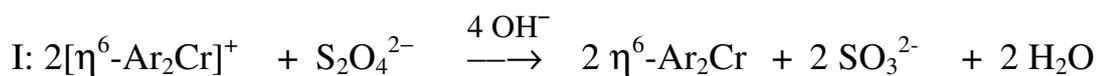
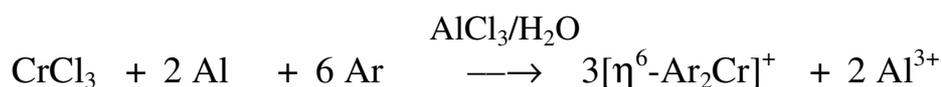
Ψ_6 (b_{2g})
 π^{ab}

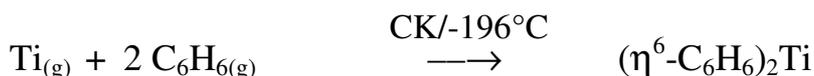
–

Die Bindungssituation in Bisaren-Komplexen gleicht denen der Metallocene, nach ESCA-Untersuchungen trägt das Metall eine positive und die Arenliganden negative Partialladungen (Beispiel $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$: $\text{Cr}^{+0.7}$ und je $\text{C}_6\text{H}_6^{-0.35}$). Das qualitative MO-Diagramm von *Dibenzolchrom* (D_{6h}) ähnelt dem von *Ferrocen* (D_{5h}).

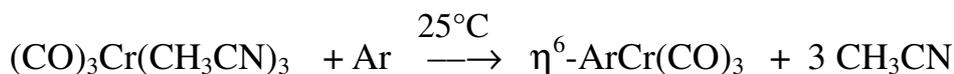
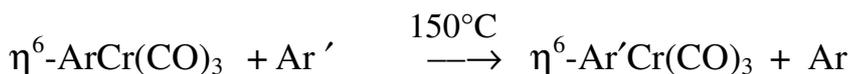
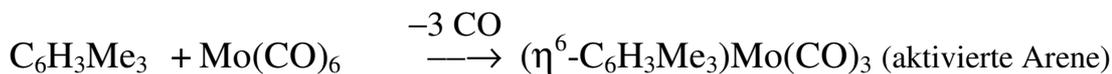
5.6.2 Darstellung von binären und ternären η^6 -Aren-Komplexen

a) (Reduzierendes) Friedel-Crafts-Verfahren (Fischer-Hafner-Synthese)

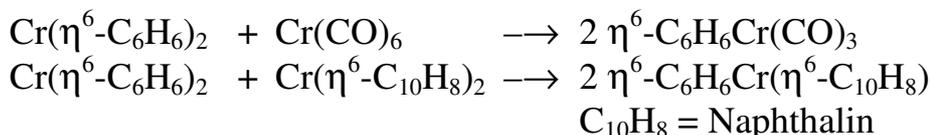
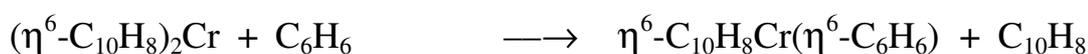


b) *Metallatom-Ligand-Cokondensation (CK)*

ebenso: $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{R}_3)_2\text{M}^+$ (M = Ti, Zr, Hf, Y, Cd; Cloke, 1987)

c) *Substitution von Carbonyl- oder anderen Liganden*d) *Anionische Arylierung*

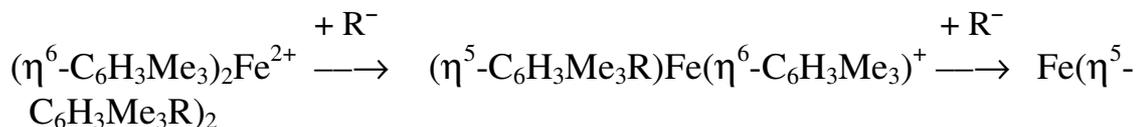
ebenso mit CrCl_3 zu $\eta^5\text{-CpCr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$

e) *(Liganden)Symproportionierung***5.6.3 Reaktionen von η^6 -Aren-Komplexen:**a) *Arensubstitution*b) *Elektrophile "aromatische" Substitutionen*

Sie sind wegen der Oxidationsempfindlichkeit von Bisaren-Komplexen $\text{M}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$ (durch Elektrophile) nicht durchführbar, bei Halbsandwich-Verbindungen des Typs $\eta^6\text{-ArCr}(\text{CO})_3$ sind sie dagegen (leicht) möglich.

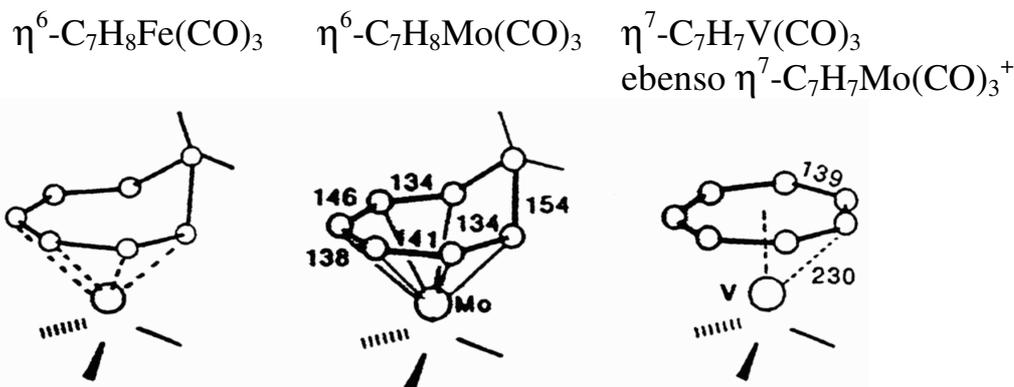
c) Addition von Nucleophilen

Sie erfolgt bei kationischen Bisaren-Komplexen $M(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2^{n+}$ bereitwillig am Ring:

5.7 Trienyl-Komplexe (7e-Donoren, η^7 -Tropyl-Ligand)

Die *Cycloheptatrienyl*- ($\text{C}_7\text{H}_7 = \text{Tropyl}$ bzw. $\text{C}_7\text{H}_7^+ = \text{Tropylium-Kation}$) und *Cyclooctatrienyl*-Liganden (= C_8H_9) fungieren formal als 7e-Donoren; es existieren praktisch nur ternäre C_7H_7 -Komplexe mit anderen C_nH_n - oder CO-Liganden; es gibt nur einen echten $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ -Sandwich-Komplex. Bei elektronenreichen ÜM liegen meist nur partiell koordinierte Siebenringe (η^5 - bzw. η^3 - C_7H_7 -Koordinat ion) mit fluktuierenden Eigenschaften vor (vgl. Tab. 36 und Abb. 51).

Zum Vergleich:



Tab. 36. Einige Cycloheptatrienyl-ÜM-Komplexe (mit strukturellen Besonderheiten; vgl. Abb. 51).

IV	V	VI	VII	VIII	
CpTiC_7H_7	CpVC_7H_7 $\text{V}(\text{C}_7\text{H}_7)_2^{2+}$	CpCrC_7H_7 $\text{CpCrC}_7\text{H}_7^+$ $\text{ArCrC}_7\text{H}_7^+$	$\text{CpMnC}_7\text{H}_7^+$	–	–
	$\text{C}_7\text{H}_7\text{M}^*$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{M}^*$ $\text{C}_8\text{H}_9\text{M}^*$ $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{U}$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{M}^*$ $\text{C}_7\text{H}_7\text{M}^1$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{M}^*$ $\text{C}_7\text{H}_7\text{M}^*$ $\text{C}_7\text{H}_7\text{M}^*$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{M}^*$

$\text{M}^* = \text{M}(\text{CO})_3$, ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Re}, \text{Fe}, \text{Co}$); $\text{M}^1 = \text{Re}(\text{CO})_4$.

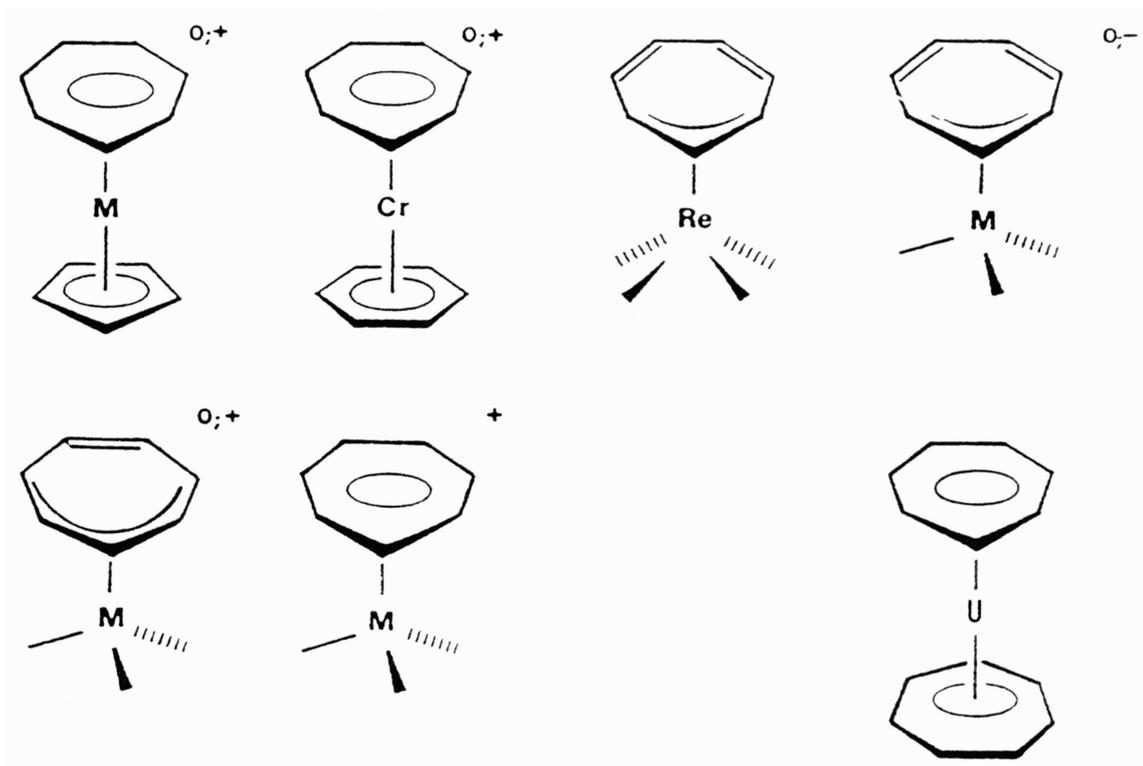


Abb. 51. Strukturen von η^7 -Cycloheptatrienyl-Komplexen.

Struktur- und Bindungsverhältnisse

Röntgenstrukturanalysen von η^7 - C_7H_7 -Komplexen belegen eindeutig die Planarität des Siebenringes (mit gleichen C–C-Abständen) und die zentrosymmetrische Bindung an das ÜM. Die Bindungssituation in η^7 - C_7H_7 -Komplexen ähnelt formal der in η^5 - C_5H_5 - und η^6 - C_6H_6 -Komplexen, da auch das Tropylium-Kation π -MO's geeigneter Symmetrie besitzt, die in analoger Weise σ -Donor-, π -Donor- und δ -Akzeptor-Bindungen mit den Atomorbitalen des ÜM eingehen können.

Darstellung von η^7 - C_7H_7 -Komplexen

Sie erfolgt üblicherweise meist über Substitutionsreaktionen von CO-Liganden mit C_7H_8 (unter reduzierenden Bedingungen) bzw. Hydrideliminierungen an η^6 - C_7H_8 -Liganden (z.B. mit Ph_3CBF_4).

Reaktionen von C_7H_7 -Komplexen

Sie lassen sich in Redoxreaktionen (mit Halogenen), Additionen von Nucleophilen (am Ring) und (im Falle partiell koordinierter Siebenringe) Verbrückung zu Zweikern-Komplexen (mit M–M-Bindung und Fluktuation des Brückenliganden) einteilen.

5.8 Tetraen-Komplexe (8e-Donoren, η^8 -Cyclooctatetraen)

5.8.1 Strukturen und Ligandenfunktionen in COT-Komplexen

Der *Cyclooctatetraen*-Ligand ist ein vielseitiger Komplexligand mit variabler Koordination (*Bindungs-Chamäleon*); es existieren sowohl η^2 -, η^4 -, η^6 -Koordinationen in Form von Mono-, Bis- (konjugiert bzw. nicht-konjugiert {Wanne}) und Trisalken-Komplexen (konjugiert) als auch η^8 - C_8H_8 -Koordinationen in Form von Tetraalken (verbrückende Wanne) bzw. *planaren η^8 -Aromaten*-Komplexen. Eine Übersicht über C_8H_8 -Komplexe findet sich in Tab. 37, ihre Strukturen sind in Abb. 52 dargestellt.

Tab. 37. Einige Cyclooctatetraen-ÜM-Komplexe (η^8 -COT mit strukturellen Besonderheiten; vgl. Abb. 52).

III	IV	V	VI	–	VIII
$Sc(C_8H_8)_2^-$	$M^1C_8H_8$	$M^2C_8H_8$	$M^1C_8H_8$	–	$C_8H_8M^3$
	$Ti(C_8H_8)_2$		$M^2C_8H_8$		$M^1C_8H_8$ $Ni_2(C_8H_8)_2$
	$Ti_2(C_8H_8)_3$		$M_2(C_8H_8)_3$		$Fe(C_8H_8)_2$ $M^2C_8H_8$
	$Ti_2(C_8H_8)_3^{2-}$				$M^2C_8H_8$
	$Zr(C_8H_8)_2$				
	$Hf(C_8H_8)_2$				
<hr/>					
$Ce(C_8H_8)_2^-$					
<hr/>					
$Ac(C_8H_8)$					
<hr/>					
$M^1 = CpM$ ($M = Ti, Cr, Co$); $M^2 = Cp_2M_2$ ($M = V, Cr, Fe, Ru, Co, Rh$); $M^3 = Fe(CO)_3$; $Ac = Th, Pa, U, Np, Pu$ (20 – 24 VE).					

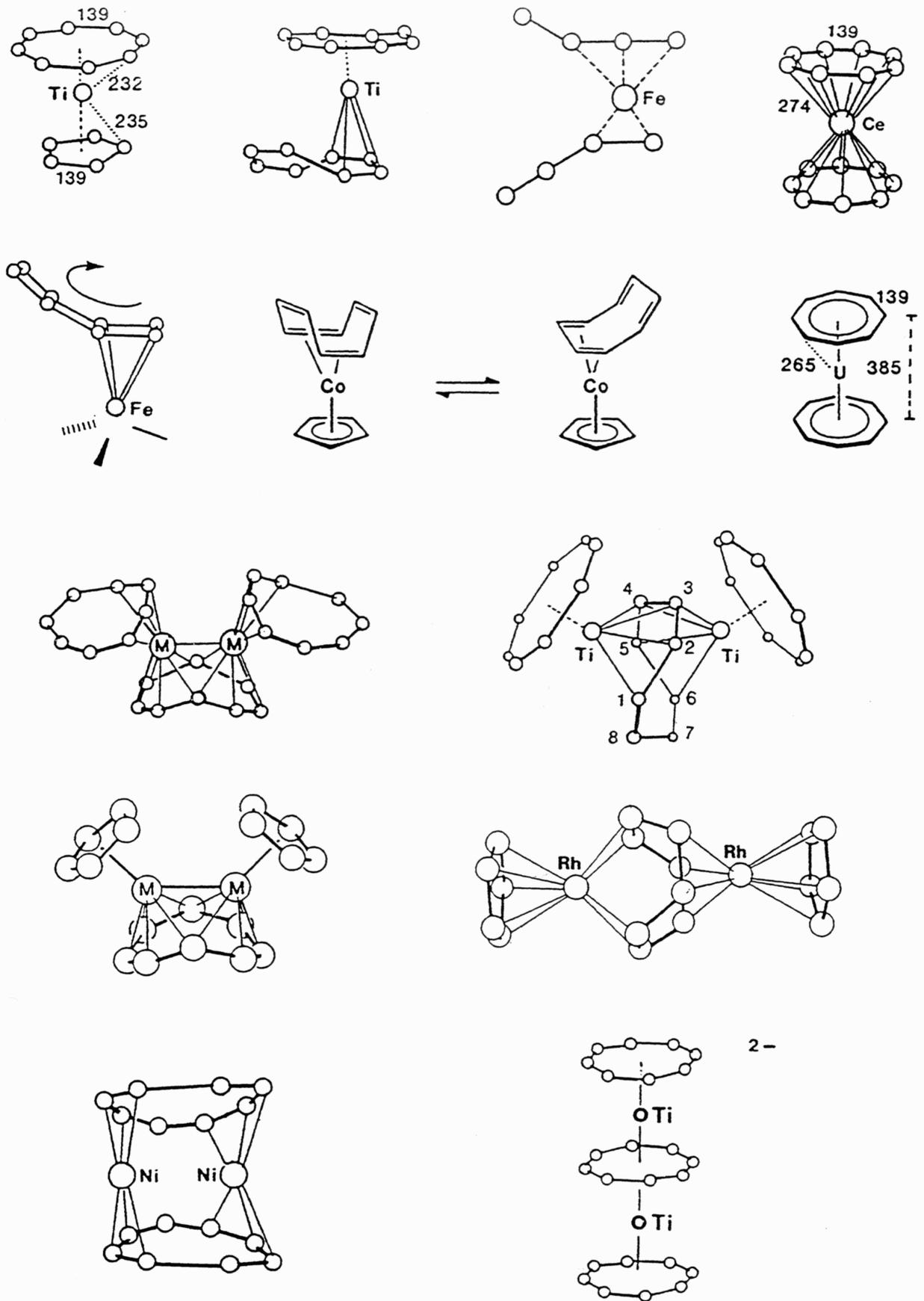
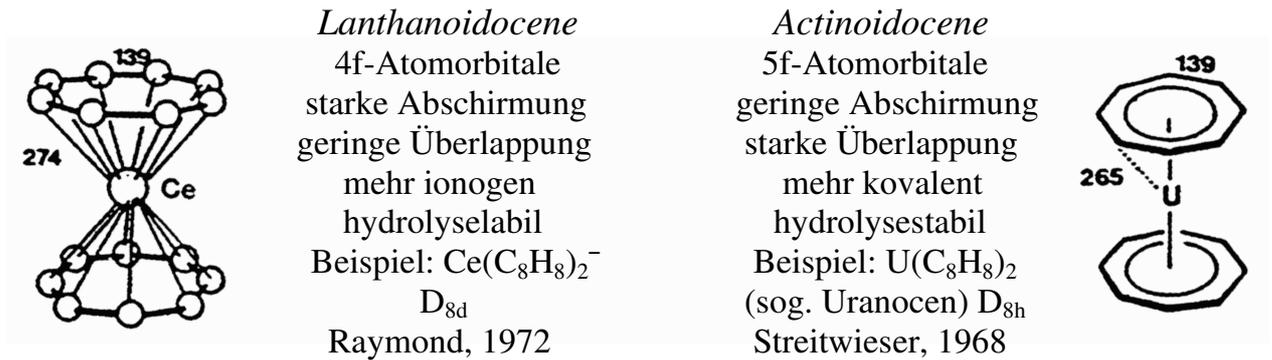


Abb. 52. Strukturen von Cyclooctatetraen-Komplexen.

Strukturelle Besonderheiten in COT-Komplexen:

a) *Planare η^8 -C₈H₈-Liganden und Sandwich-Komplexe:*

Planare COT-Liganden treten in Mono- und Bis- η^8 -Cyclooctatetraen-Komplexen von frühen ÜM und Lanthanoiden bzw. Actinoiden (Beteiligung von f-Orbitalen) auf; bei Sandwich-Komplexen der beiden ersten Typen liegen vor allem *ionogene*, bei denen von 5f-Elementen dagegen *kovalente* Bindungsanteile vor:



b) *Strukturfluktuation in COT-Liganden:*

Sie tritt in folgenden isoelektronischen bzw. stöchiometrisch gleichen C₈H₈-Komplexen auf, die aber unterschiedliche Koordinationsweisen (= Ligandenfunktionen) des COT-Liganden aufweisen:

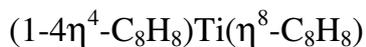
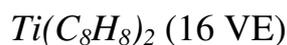
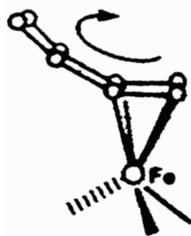


Ringrotation (1,2-Verschiebung)

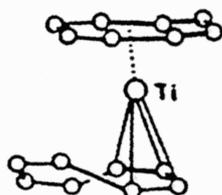
Ringdeformation



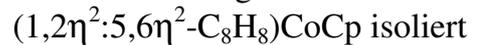
Cotton, 1976



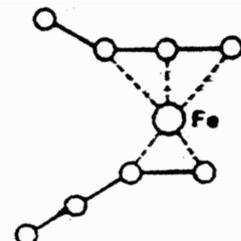
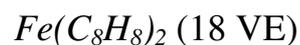
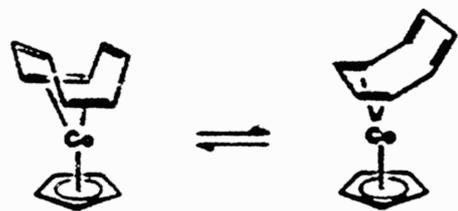
Wilke, 1966



Isomerenmisch

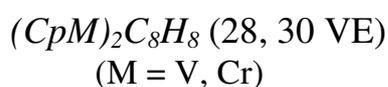
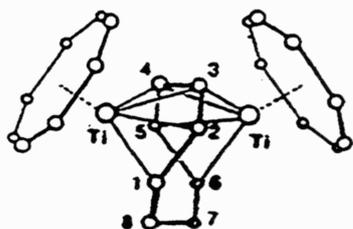
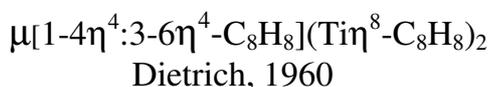
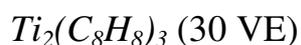


Geiger, 1979



c) COT als Brückenligand:

Man kennt Brücken mit unterschiedlichen Koordinationsweisen, auch in Strukturisomeren:



syn-Variante

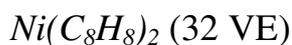
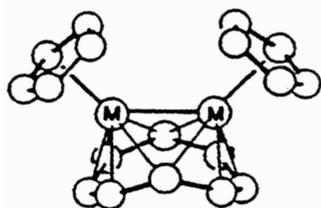
2 planare Fünfringe



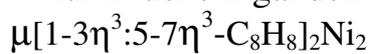
konjugiert

M = V: 28 VE; V–V = 244 pm

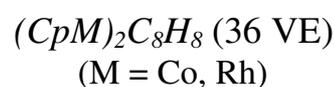
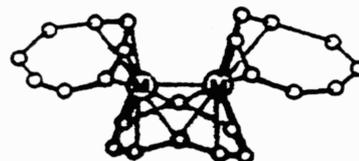
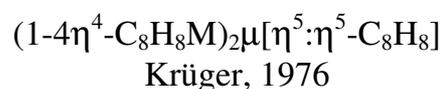
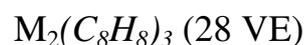
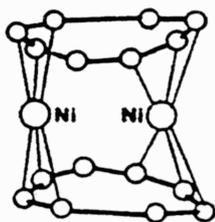
M = Cr: 30 VE; Cr–Cr = 239 pm



nur Brückenliganden



Krüger, 1976



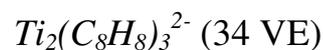
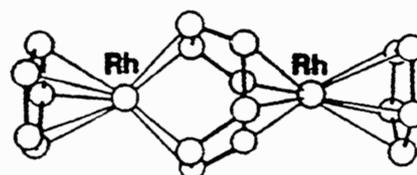
anti-Variante

Wannenkonformation

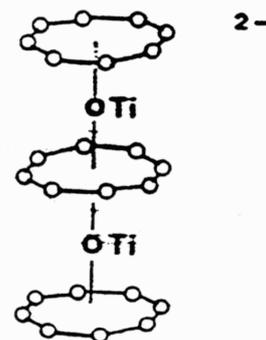
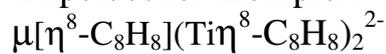


nicht konjugiert

M = Co, Rh: 36 VE

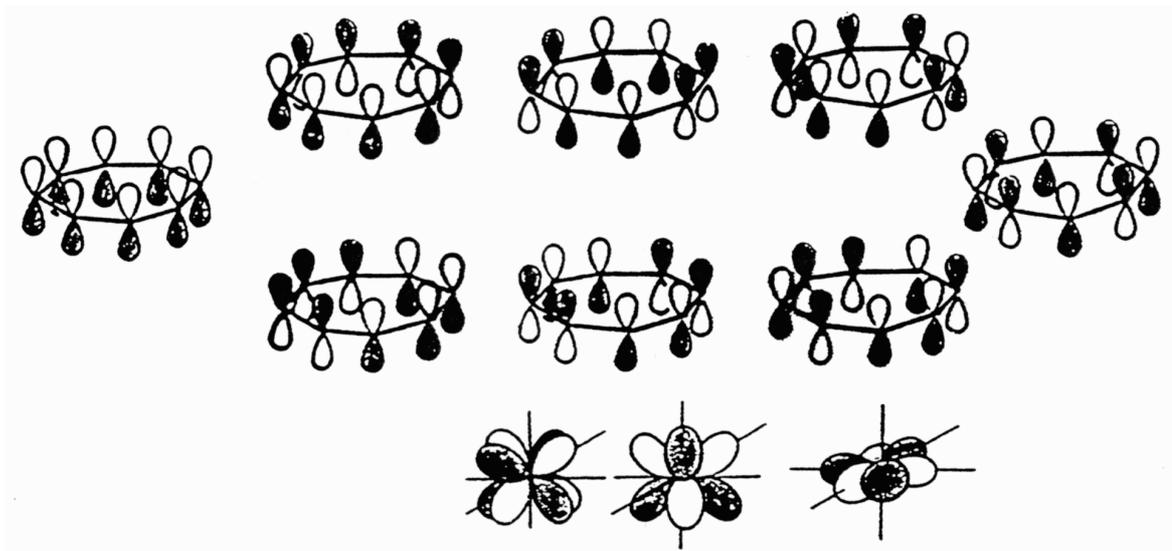


Tripeldecker-Komplex



5.8.2 Bindungsverhältnisse in η^8 -COT-Komplexen:

In (kovalenten) Sandwich-Komplexen von f-Elementen können im Gegensatz zu solchen von d-Elementen wegen der Ausbildung von (weiteren) bindenden MO's z.B. der Symmetrie e_2 und e_3 (anstelle des nichtbindenden a_{1g} z.B. in Metallocenen) auch die zusätzlichen Elektronen der größeren, elektronenreichen π -Perimeter wie COT aufgenommen werden; ansonsten gleicht bis zum e_{2g} -Niveau das MO-Schema von Uranocen dem von Ferrocen (vgl. Abb. 53 und 54).



$D_{8h}: \Psi_1 (a_{2u})$	$\Psi_2; \Psi_3 (e_{1g})$	$\Psi_4; \Psi_5 (e_{2u})$	$\Psi_6; \Psi_7 (e_{3g})$	$\Psi_8 (b_{2u})$
π^b	π^b	π^{nb}	π^{ab}	π^{ab}
σ -Donator	π -Donator	δ -Donator	ϕ -Akzeptor	–
ÜM: s, p_z , d_z^2	p_x , d_{xz} ; p_y , d_{yz}	d_{xy} ; $d_{x^2-y^2}$; 5f-AO	nur 5f-AO	–

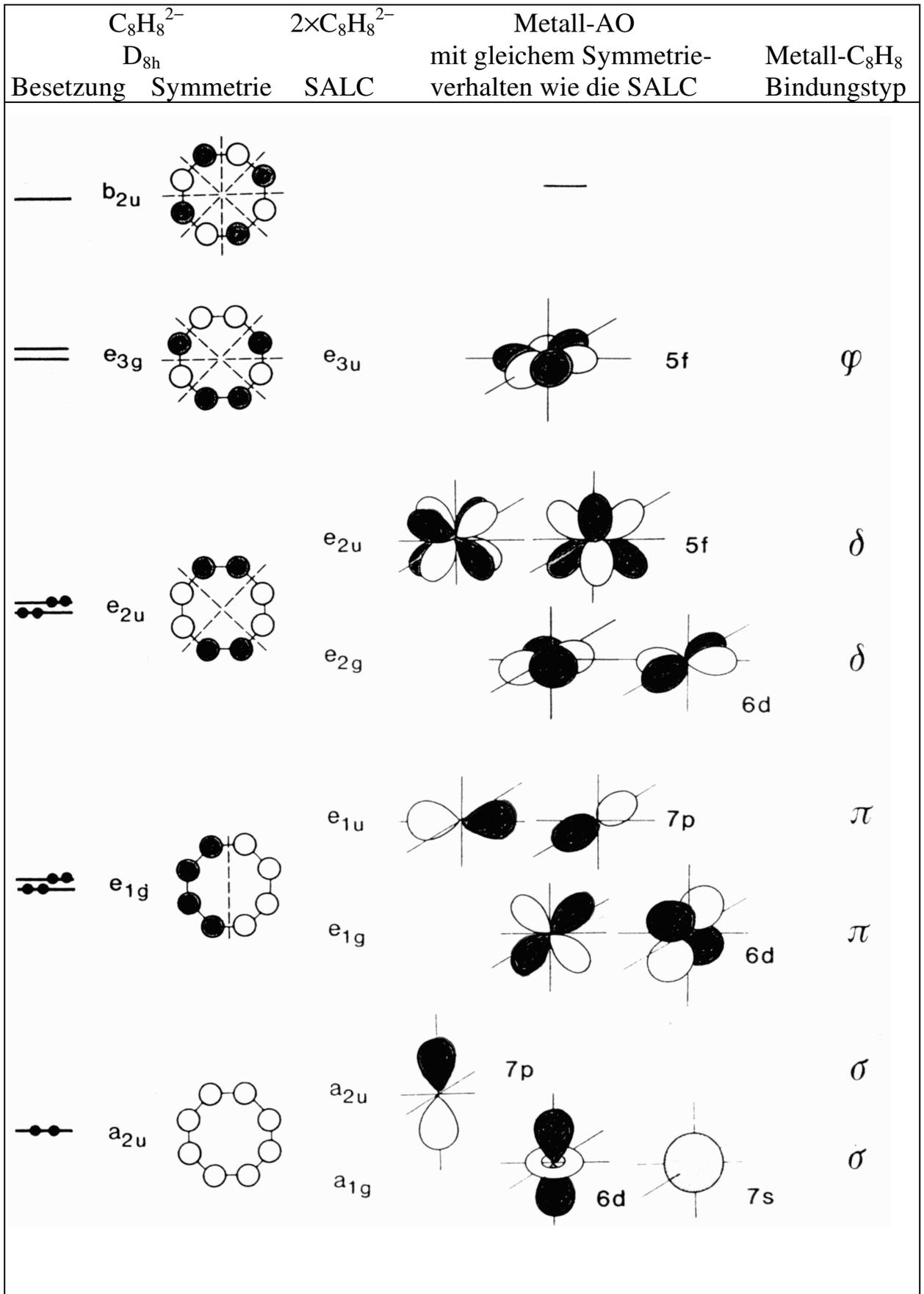
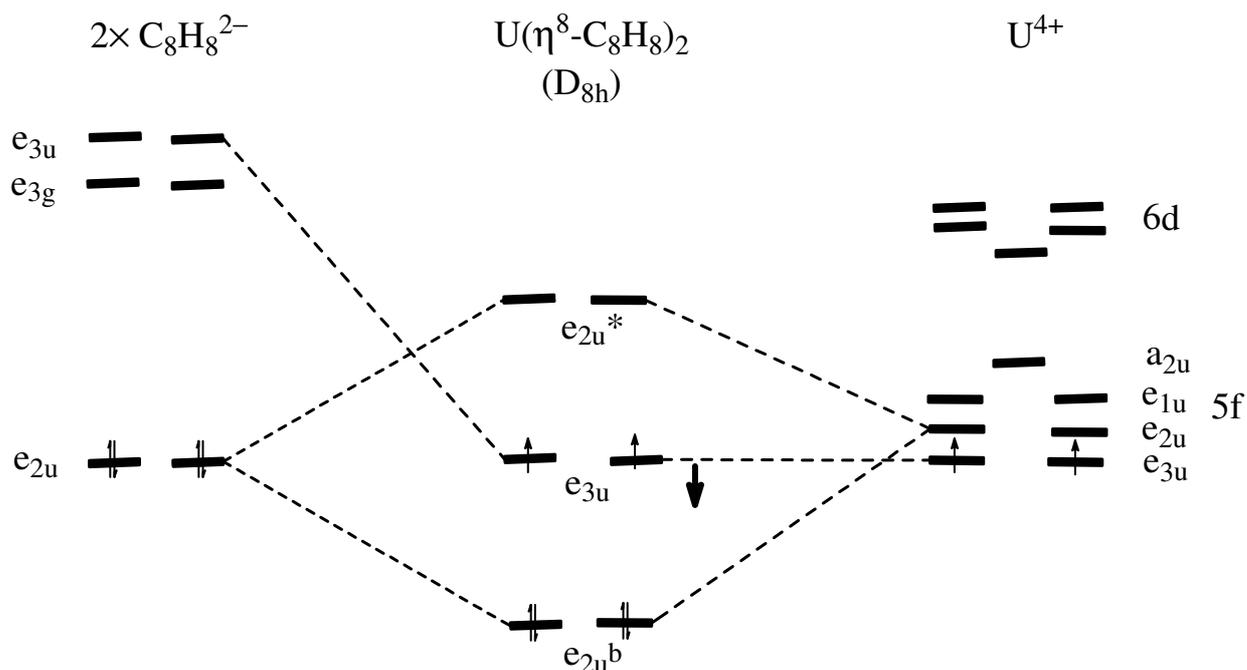


Abb. 53. Qualitatives MO-Schema in *Uranocen* (π -COT-MO's in Aufsicht gezeichnet, Phasenumkehr in Papierebene).



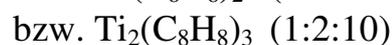
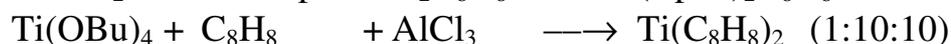
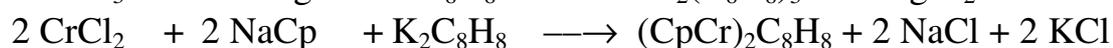
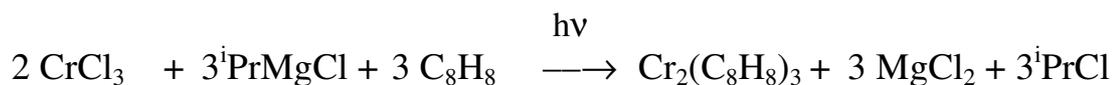
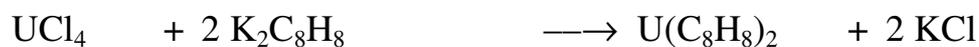
Konsequenzen für Magnetismus in $M(\text{COT})_2$:

M	VE	Magnetismus
Th	20	dia
Pa	21	para
U	22	para (Triplett-GZ)
Np	23	para
Pu	24	dia

Abb. 54. Grenzorbitalbereich für Uranocen und verwandte COT-Sandwich-Typen.

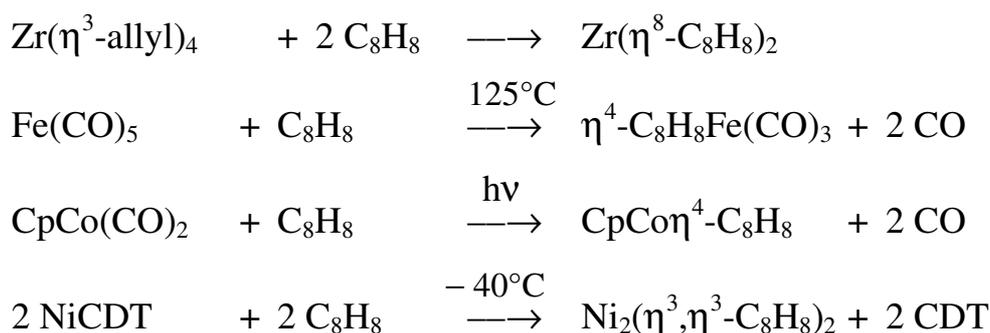
5.8.3 Darstellung und Reaktivität von COT-Komplexen:

a) *Anionische COTierung* (vgl. Strukturen in Abb. 52).

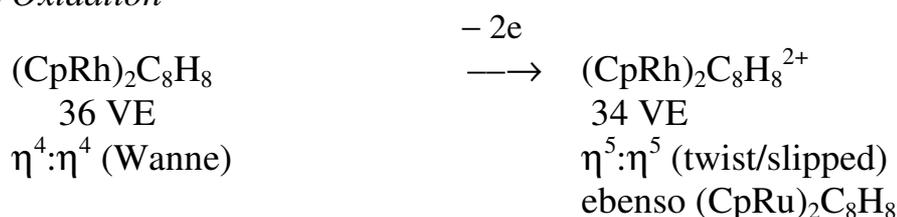


(Stöchiometrie)

b) *Ligandensubstitution:*



c) *Oxidation*



5.9 ÜM- π -Komplexe von Heterocyclen

Einige ungesättigte heterocyclische Liganden mit merklichem *aromatischem Charakter* können in analoger Weise wie die o.g. carbocyclischen Liganden metallorganische π -Komplexe bilden; da aber Heteroatome wie N, P, O oder S ihre Lewisbasizität nicht verlieren und eher zur σ -Komplexbildung neigen, kennt man *relativ wenige heterocyclische π -Komplexe*. Gute Liganden in diesem Sinne sind borhaltige Heterocyclen. Die meisten *heterocyclischen* Liganden stehen naturgemäß in *isolobaler Relation* zu *carbocyclischen* Typen:

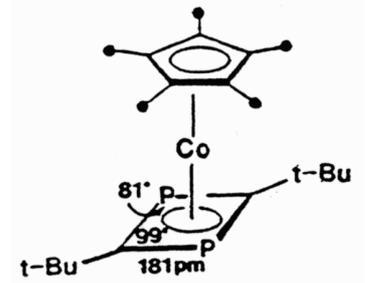
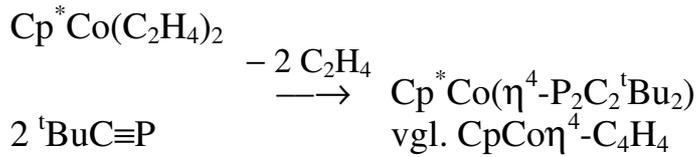


Im folgenden werden die heterocyclischen π -Komplexe unabhängig von der Ringgröße nach der *formal* zur Verfügung gestellten Elektronenzahl des heterocyclischen Liganden eingeteilt; es werden nur die wichtigsten bzw. interessantesten Typen kurz und beispielhaft besprochen.

5.9.1 Heterocyclische 4e-Donoren

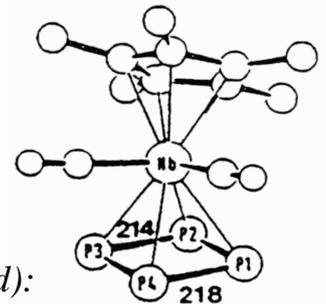
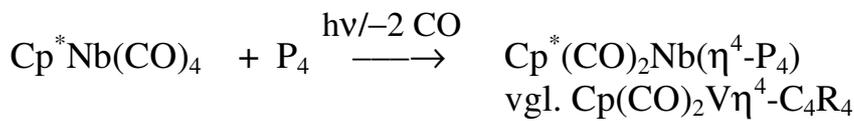
η^4 -1,3-Diphosphet-Komplexe ($P_2C_2R_2$ als Ligand):

Sie entstehen durch metallzentrierte Cyclodimerisierung von Phosphaethin (Nixon, Binger, 1986):



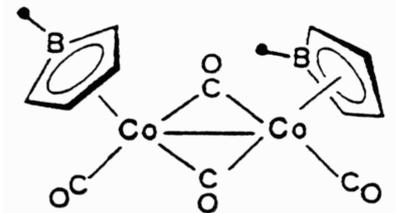
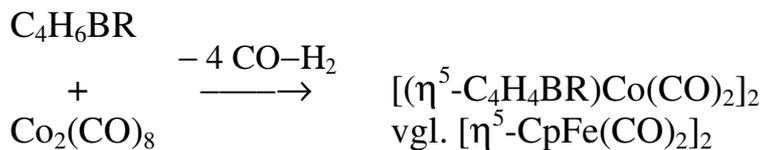
η^5 -Tetraphosphacyclobutadien-Komplexe (P_4 -Ligand):

Ein solcher entsteht z.B. als leicht drachenförmig verzerrtes Quadrat bei der photochemischen Decarbonylierung von $\text{Cp}^* \text{Nb}(\text{CO})_4$ in Gegenwart von P_w (Scherer, 1989):



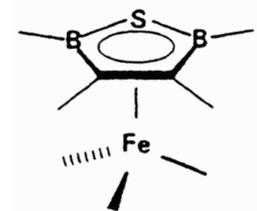
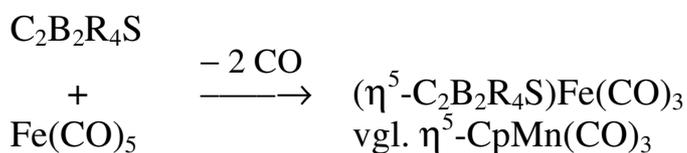
η^5 -Borol-Komplexe (Borol-Dianion $[\text{C}_4\text{H}_4\text{BR}]^{2-}$ als Ligand):

Sie entstehen durch dehydrierende Komplexierung von Borolenen mit Carbonylen (Herberich, 1987):



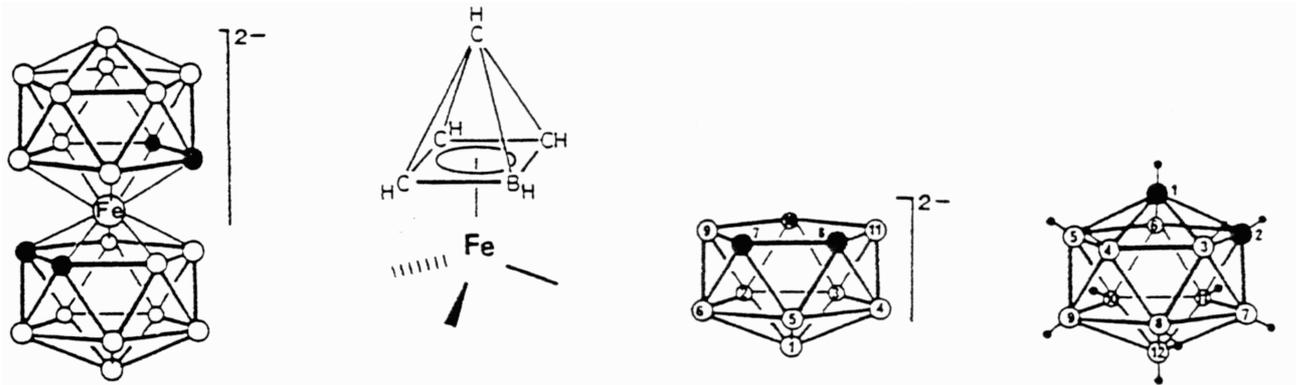
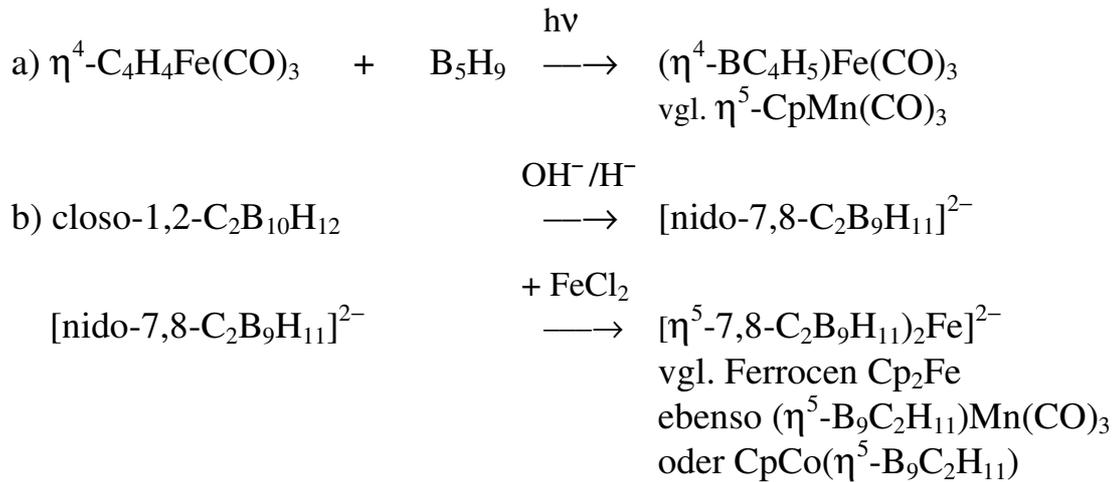
η^2 -Thiadiborolen-Komplexe ($[\text{C}_2\text{B}_2\text{R}_4\text{S}]^{2-}$ als Ligand):

Sie entstehen durch Ligandensubstitution von Carbonylen mit Thiadiborolenen (Siebert, auch Tripeldecker-Komplexe, 1977):



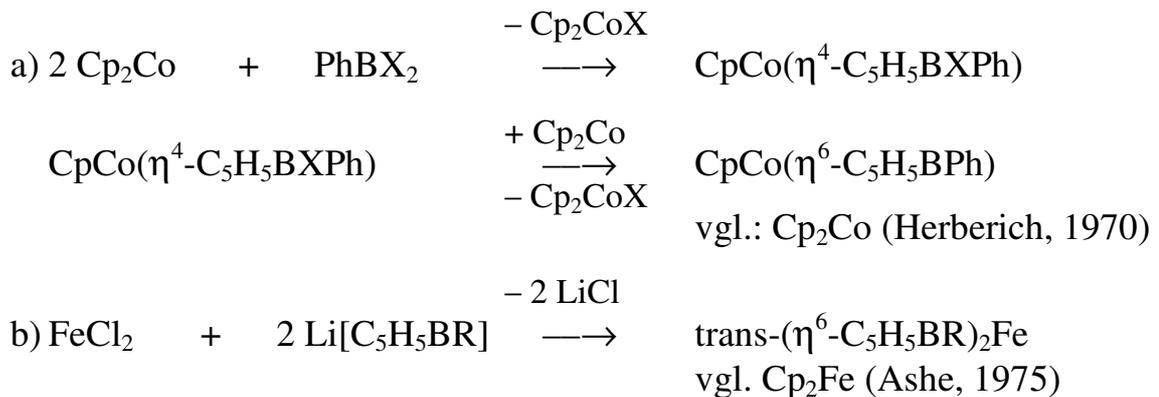
Car(ba)boran-Komplexe = Metallocar(ba)borane:

Hierzu gehören die Dianionen $[\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}]^{2-}$ (= Dicarbabollid) und $[\text{C}_4\text{BH}_5]^{2-}$, die isoelektronisch zu C_5H_5^- sind (Hawthorne, Grimes, ab 1967):



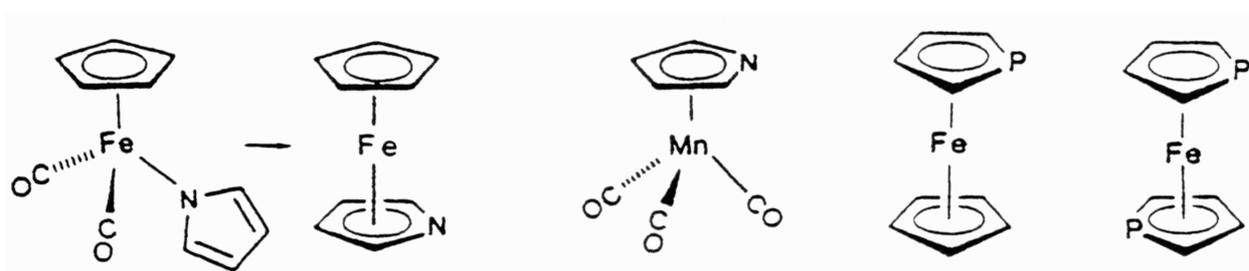
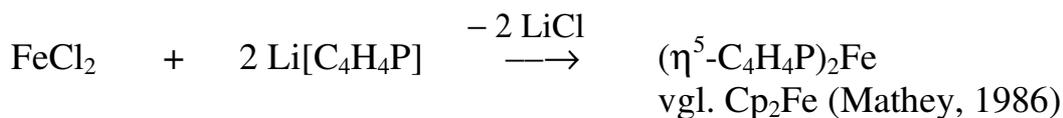
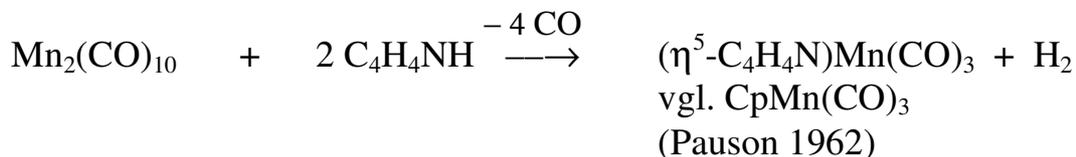
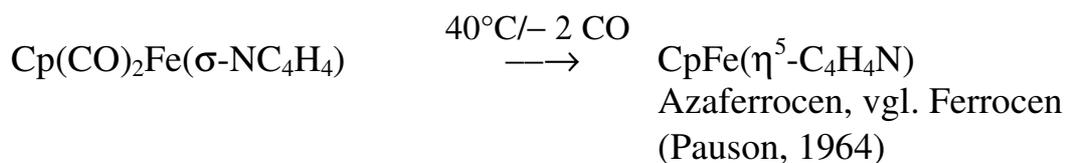
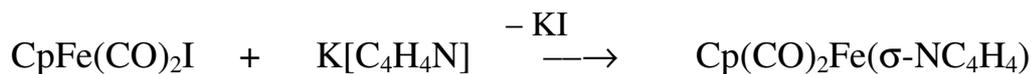
5.9.2 Heterocyclische 5e-Donoren

Boratabenzol-Komplexe ($[\text{C}_5\text{BH}_6]^-$ als Ligand):



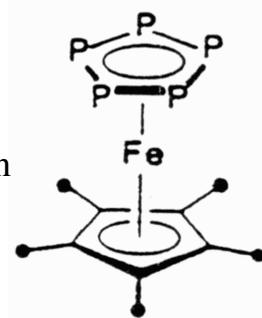
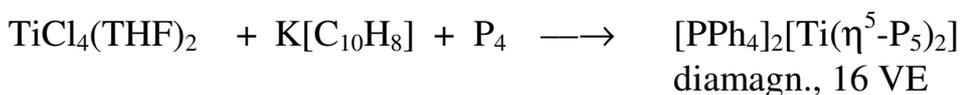
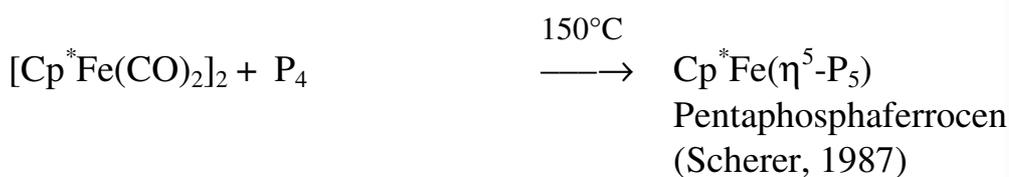
Pyrrollyl-Komplexe ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^-$ als Ligand):

Die Pyrrollyl- = Azacyclopentadienyl-Gruppe ist isoelektronisch zum C_5H_5^- -, $\text{C}_4\text{H}_4\text{P}^-$ - und $\text{C}_4\text{H}_4\text{As}^-$ -Liganden:



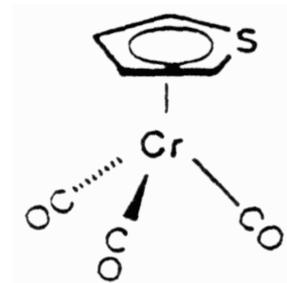
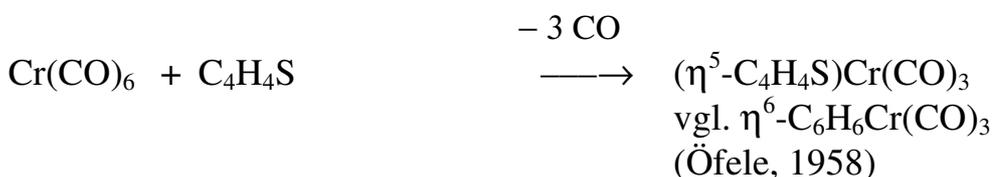
1,1'-Diazaferrocen (= $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{N})_2$) ist (noch) nicht bekannt; der Pyrrollyl-Ligand ist ein schwächerer π -Donor, aber stärkerer π -Akzeptor als der Cyclopentadienyl-Ligand.

Pentaphosphacyclopentadienyl-Komplexe (P_5^- als Ligand $\cong \text{C}_5\text{H}_5^-$):



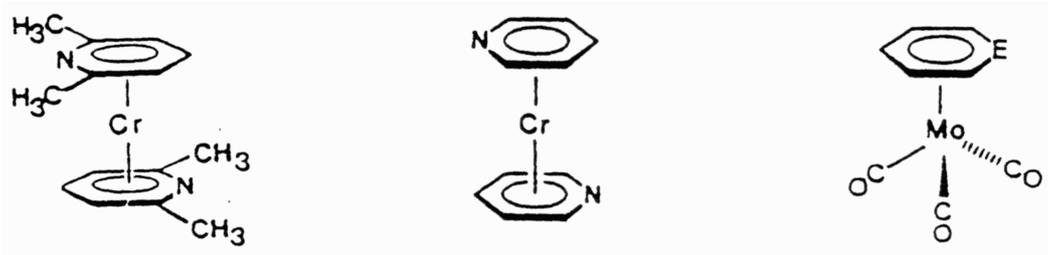
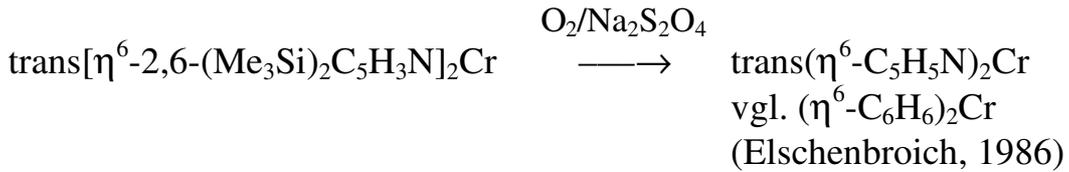
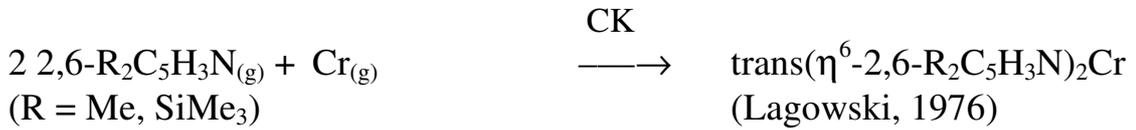
5.9.3 Heterocyclische 6e-Donoren

Thiophen-Komplexe ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ als Ligand):



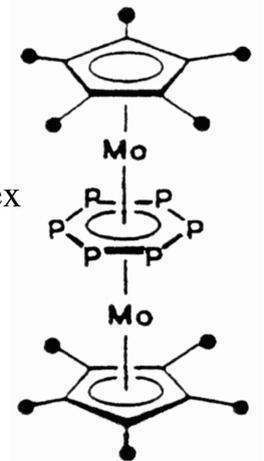
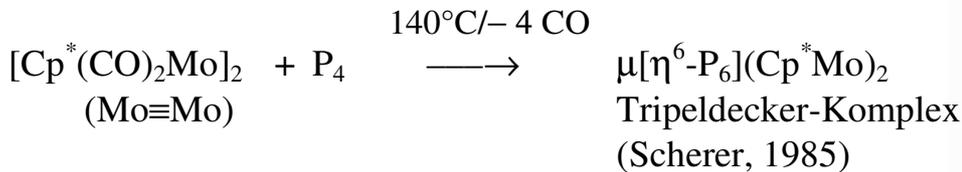
Pyridin-Komplexe (C₅H₅N als Ligand):

Pyridin bevorzugt die σ -Koordination über das freie Elektronenpaar am N-Atom, bei sterischer Blockierung in 2,6-Position sind aber *Sandwich*-Komplexe darstellbar:

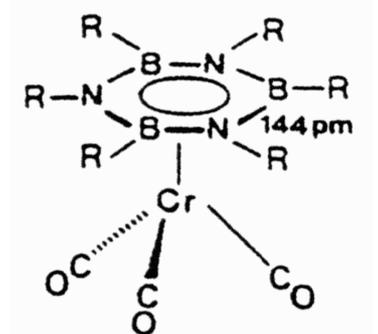
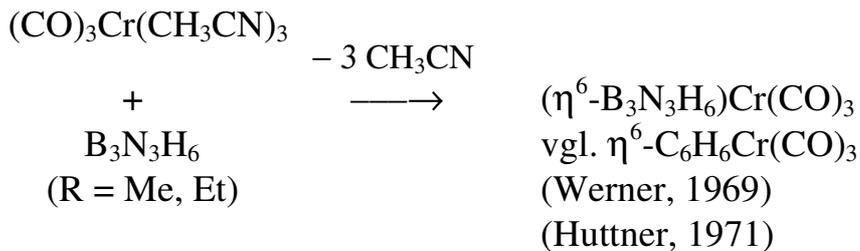


Außerdem sind bekannt: $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{E})\text{Mo}(\text{CO})_3$ (E = As, Sb; Ashe, 1977)

Hexaphosfabenzol-Komplexe (P₆ als Ligand):



Borazin-Komplexe (B₃N₃H₆ als Ligand):



6. ÜM-Komplexe in der organischen Synthese bzw. Katalyse

Sehr viele ÜM-Komplexe der vorstehend genannten Typen können nicht nur zur *Komplexstabilisierung* reaktiver organischer bzw. anorganischer Moleküle bzw. zum Aufbau interessanter *Clusterstrukturen* verwendet werden, sondern dienen auch zur *komplexchemischen Synthese* einfacher bis komplizierter organischer Systeme oder als Katalysatoren in der *homogenen Katalyse*.

6.1 Einleitung und Grundlagen

Definition:

Ein Katalysator induziert eine thermodynamisch mögliche Reaktion durch Erniedrigung ihrer Aktivierungsenergie, indem er in die Reaktionsfolge eingreift und neue Wege eröffnet, ohne im Produkt zu erscheinen. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit und/oder die Produktspezifität *erhöht*:

Ein Katalysator ist Edukt und Produkt einer chemischen Reaktion

	<i>Heterogene Katalyse</i>	<i>Homogene Katalyse</i>
Vergleich:	Edukte und Katalysator bilden mehr als eine Phase, wirksam sind Oberflächenatome	Edukte und Katalysator bilden eine einzige Phase, wirksam ist jedes Molekül
Vorteile:	Abtrennung Rückgewinnung Lebensdauer	Aktivität Selektivität Modifizierbarkeit Reproduzierbarkeit Analytik/Spektroskopie milde Bedingungen
Nachteile:	geringe Spezifität drastische Bedingungen Spektroskopie-Probleme mechanistische Studien	Trennprobleme Verluste (sog. leaching of catalyst)

Besondere Rolle von ÜM-Komplexen:

ÜM-Komplexe spielen wegen ihrer auf elektronische Veränderungen empfindlich reagierenden *Bindungsverhältnisse* (σ -Donor- bzw. π -Donor- π -Akzeptor-Bindungen) in Kombination mit der 16- bzw. 18-Elektronenregel, wegen der unterschiedlichen *Ligandeneffekte* (Nachbargruppen- und trans-Effekt, Tolman-Winkel) und der Variationsmöglichkeit von *Oxidationszahlen* und *Koordinationszahlen* der ÜM eine besondere Rolle bei *metallinduzierten, metallzentrierten und metallkatalysierten* Reaktionen.

Wirkungsweise der ÜM:

1. Aktivierung durch Koordination

Die Komplexbildung der Edukte verringert die Elektronendichte im Liganden, wodurch ein *nucleophiler Angriff* des (meist intramolekularen) Eduktpartners ermöglicht bzw. erleichtert wird (\Rightarrow Bindungslockerung im Liganden)

2. Aktivierung durch Addition:

Hier wird zwischen den beiden Fällen der *oxidativen Addition* (im Normalfall 2e-Transfer) und *homolytischen Addition* (1e-Transfer) unterschieden; die heterolytische Addition ist weniger gut untersucht. (\Rightarrow Bindungsbruch im angreifenden Liganden)

3. Nachbargruppeneffekte:

Durch die besondere räumliche Orientierung der Liganden und Edukte können sowohl elektronische (z.B. in trans-Stellung) als auch sterische (z.B. in cis-Position) Einflüsse oft sehr wirksam sein; dies gilt für *intra-* (intern, z.B. *CO-Insertion*, *β -Eliminierung*, *C-C-Kupplung*) und *intermolekulare* Reaktionsabläufe (\Rightarrow Bindungsbildung zwischen Liganden).

Katalytisch wirksame Elementarschritte:

Man kennt bei katalytischen Prozessen insgesamt 4 (reversible) Reaktionsweisen im Wechselspiel der 18- bzw. 16-Elektronen-Regel, d.h. Reaktionsweisen unter Veränderung der Oxidationsstufe (= OS), der Koordinationszahl (= KZ) und der Valenzelektronenzahl (= VE) des zentralen ÜM:

a) Dissoziation oder Assoziation von Lewissäuren bzw. Lewisbasen:

$$\Delta VE = 0, \Delta KZ = \pm 1 \text{ bzw.}$$

$$\Delta VE = \pm 2, \Delta KZ = \pm 1$$

Beispiel: Start (bzw. Ende) einer Katalyse durch Öffnen (bzw. Schließen) einer Koordinationsstelle.

b) Oxidative Addition oder reduktive Eliminierung von Liganden:

$$\Delta VE = \pm 2, \Delta KZ = \pm 2, \Delta OS = \pm 2$$

Beispiel: Oxidative Addition von H₂, reduktive Eliminierung von Alkanen oder Aldehyden; CH-Aktivierung als Spezialfall.

c) Insertion oder Extrusion von Liganden (Wanderungsprozesse):

$$\Delta VE = \pm 2, \Delta KZ = \pm 1$$

Beispiel: Alkyl-Wanderungen an ÜM-CO- oder ÜM-Alken-Bindungen, α - und β -Eliminierungen (Hydrid-Wanderung).

d) Oxidative Kupplung oder reduktive Entkupplung von Liganden:

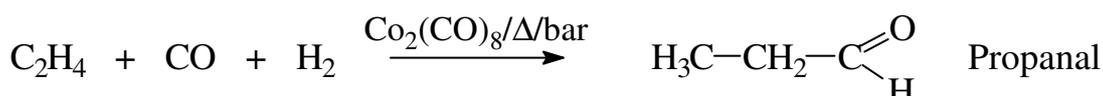
$$\Delta \text{VE} = \pm 2, \Delta \text{OS} = \pm 2$$

Beispiel: Metallinduzierte C–C-Verknüpfung über Metallacycloalkane.

6.2 Oxo-Synthese = Hydroformylierung von Alkenen

Es handelt sich um die formale Addition von Formaldehyd H_2CO (= H und $\text{HC}=\text{O}$) an Alkene unter Bildung von Aldehyden; die Weiterreaktion (Reduktion) zum Alkohol ist möglich. Sie wurde 1938 von O. Roelen (Ruhrchemie) entdeckt:

0



Heute werden $\geq 10^8$ t/a Oxoverbindungen der Kettenlänge $\text{C}_3 - \text{C}_{15}$ dargestellt, die zu Aminen, Carbonsäuren und Alkoholen weiter verarbeitet werden; wichtig sind v.a. Butanol und 2-Ethoxyethanol.

Die einzelnen Reaktionsschritte (Alternierende 18/16 VE-Spezies, vgl. Abb. 55 und 56):

- ⇒ Hydrido-Komplex-Bildung (18 VE)
- ⇒ CO- bzw. PPh_3 -Dissoziation (16 VE)
- ⇒ Alken-Addition zum π -Alken-Komplex (18 VE)
- ⇒ β -Addition zum σ -Alkyl-Komplex (16 VE)
- ⇒ CO-Addition (Carbonylierung, 18 VE)
- ⇒ CO-Insertion (Alkylwanderung) zum Acyl-Komplex (16 VE)
- ⇒ Oxidative Addition von H_2 zum Dihydrido-Komplex (18 VE)
- ⇒ Reduktive Eliminierung des Aldehyds u. Katalysator-Rückbildung (16 VE)

Es können sich *lineare* wie *verzweigte* Aldehyde bilden:

lineare (normale) Aldehyde	verzweigte (iso) Aldehyde
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	$\text{R}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$
n-Produkte	iso-Produkte
Antimarkownikoff- H an β -C-Atom	Markownikoff-Addition H an α -C-Atom
M- α -C-Bindung	M- β -C-Bindung

Weiterreduktion der Aldehyde ($\text{>C}=\overset{\text{H}}{\text{O}}$ isolobal zu $\text{>C}=\text{C}<$) zu Alkoholen ist möglich (vgl. Kap. 6.8.1).

6.2.1 Cobalt-Katalyse

Aktiver Katalysator ist $\text{HCo}(\text{CO})_4$, die typischen Bedingungen sind $110\text{--}180^\circ\text{C}/200\text{--}350\text{ bar}/\text{Co}_{(m)}$ oder sogar $\text{Co}(\text{acac})_2$, wobei sich stets das Hydrid $\text{HCo}(\text{CO})_4$ bildet (vgl. Abb. 55):

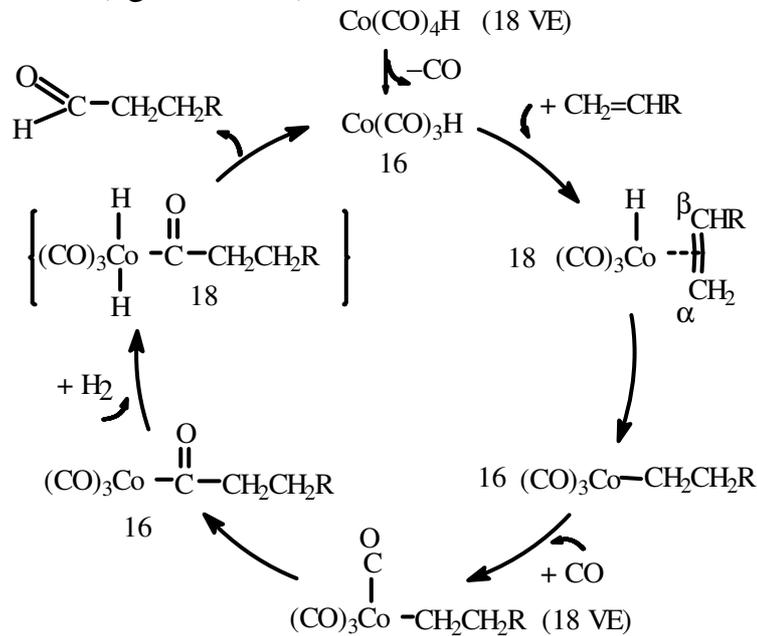


Abb. 55. Katalyse-Zyklus der Oxo-Synthese mit Co-Katalysator.

6.2.2 Rhodium-Katalyse

Man erhält bei mildereren Bedingungen (Union Carbide: $100^\circ\text{C}/20\text{ bar}$) mit phosphorhaltigen Rhodium-Komplexen praktisch nur *lineare* Endprodukte; aktiver Katalysator ist $(\text{R}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ (vgl. Abb. 56):

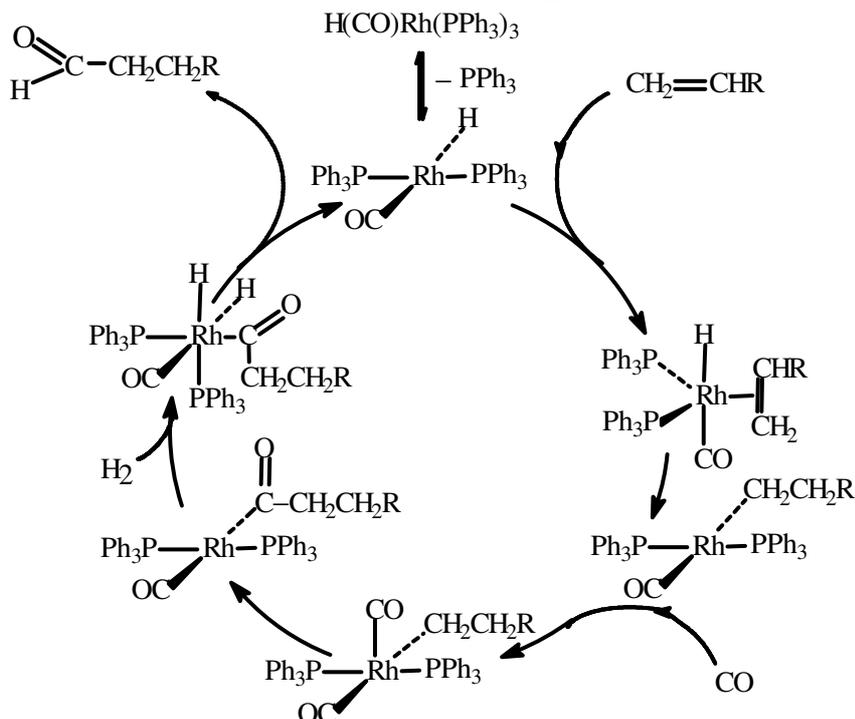


Abb. 56. Katalyse-Zyklus der Oxo-Synthese mit Rh-Katalysator.

6.3 Isomerisierungsreaktionen

6.3.1 Valenz- oder Skelettisomerisierung

Es sind Umlagerungen des σ -Bindungsgerüsts unter Verringerung der Ringspannung über eine oxidative Addition einer C–C-Bindung an das ÜM; von Haus aus sind sie als konzertierte Prozesse symmetrieverboten. Einige Beispiele werden in Abb. 57 vorgestellt.

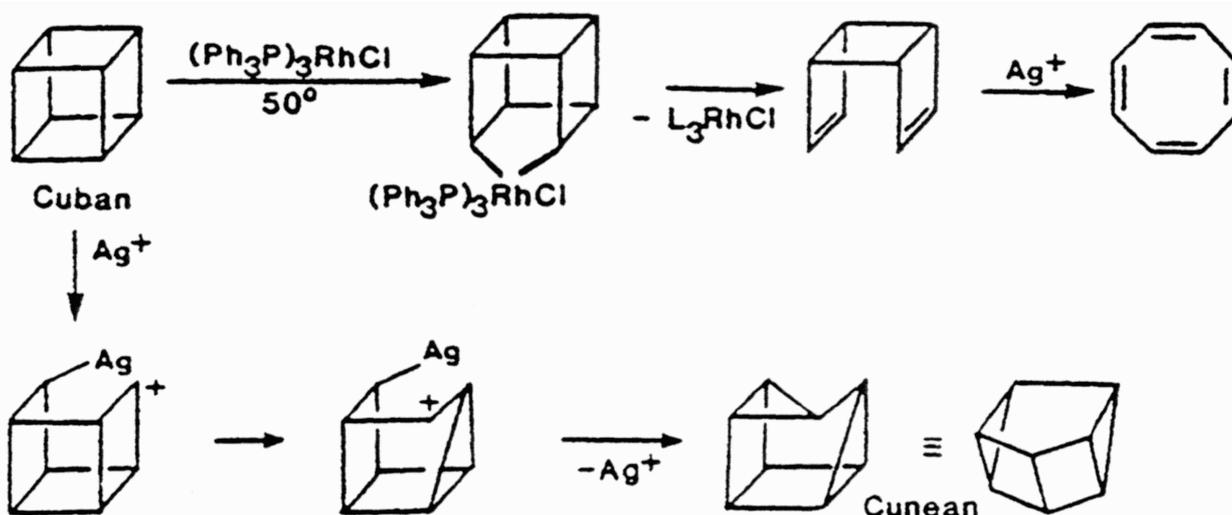
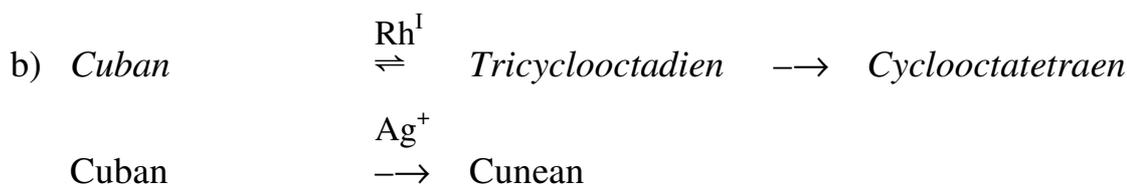
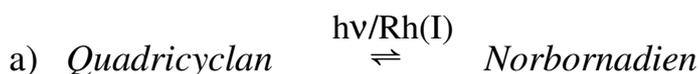


Abb. 57. Beispiele für Valenz- oder Skellt-Isomerisierung.

6.3.2 Isomerisierung von Alkenen

Veränderung der *Molekülstruktur*, nicht der Molekülformel, durch Wanderung von Doppelbindung(en) unter thermodynamischen Aspekten (terminal \rightarrow intern bzw. isoliert \rightarrow konjugiert), wobei entweder η^1 -Alkyl- oder η^3 -Allyl-Intermediate durchlaufen werden können:

a) η^1 -Alkyl-Komplexe als Intermediate:

Als Katalysatoren werden Hydrido-Komplexe eingesetzt: $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ bzw. $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{H} = \text{L}_n\text{MH}$. Es existieren 2 mögliche Additionsrichtungen (der Hydrometallierung):

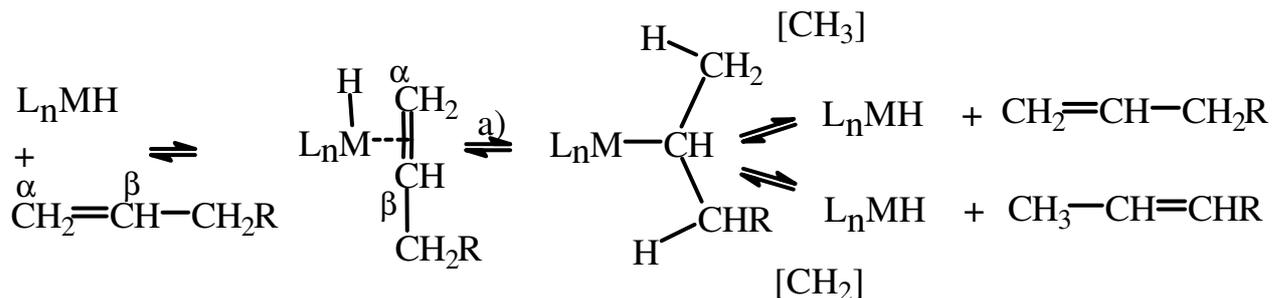
a) Markownikoff: H an H-reicheres α -C-Atom [CH_3], M- β -C-Bindung)

b) Antimarkownikoff: H an H-ärmeres β -C-Atom

Die einzelnen Reaktionsschritte:

- ⇒ Ligand-Dissoziation
- ⇒ Alken-Addition zum Hydrido- π -Alken-Komplex
- ⇒ β -Addition zum σ -Alkyl-Komplex ($\text{M}-\eta^1\text{-C}(\beta)$)
- ⇒ β -Eliminierung vom H-ärmeren C-Atom [CH_2] zum Alken-Isomer und Katalysator-Rückbildung
- ⇒ Nur *Markownikoff-Addition* liefert Isomere

Zur Verdeutlichung:



In Abb. 58 werden die beiden Cyclen für die *praktizierte* Co-katalysierte Isomerisierung von Allylalkohol \rightarrow Propanal (a) bzw. für die *allgemeine* Rh-katalysierte Alken-Isomerisierung (b) gezeigt.

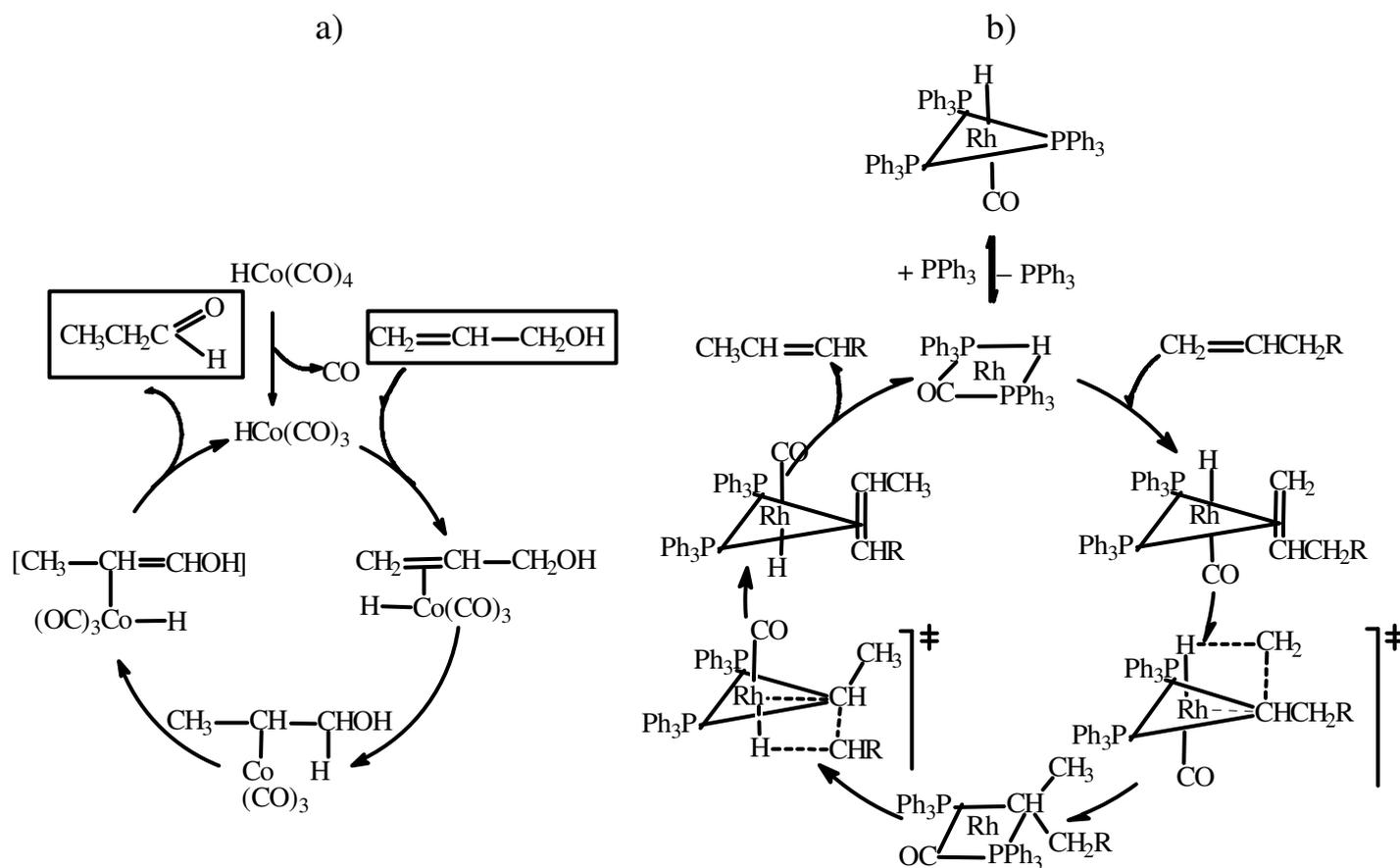


Abb. 58. Katalyse-Zyklen für Isomerisierungsreaktionen mit η^1 -Alkyl-Intermediaten.

b) η^3 -Allyl-Komplexe als Intermediate:

Sie läuft bei $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ -katalysierten Isomerisierungen von z.B. 3-Ethylpent(1)en ab; die aktive Spezies ist das $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment.

Die einzelnen Reaktionsschritte:

- ⇒ Alken-Addition zum π -Alken-Komplex
- ⇒ CO-Dissoziation (16 VE)
- ⇒ β -Eliminierung zum η^3 -Allyl-Komplex
- ⇒ β -Addition zum π -Alken-Komplex (Wanderung)
- ⇒ CO-Addition (18 VE)
- ⇒ Alken-Eliminierung; weitere Isomerisierung ist möglich (vgl. Abb. 59).

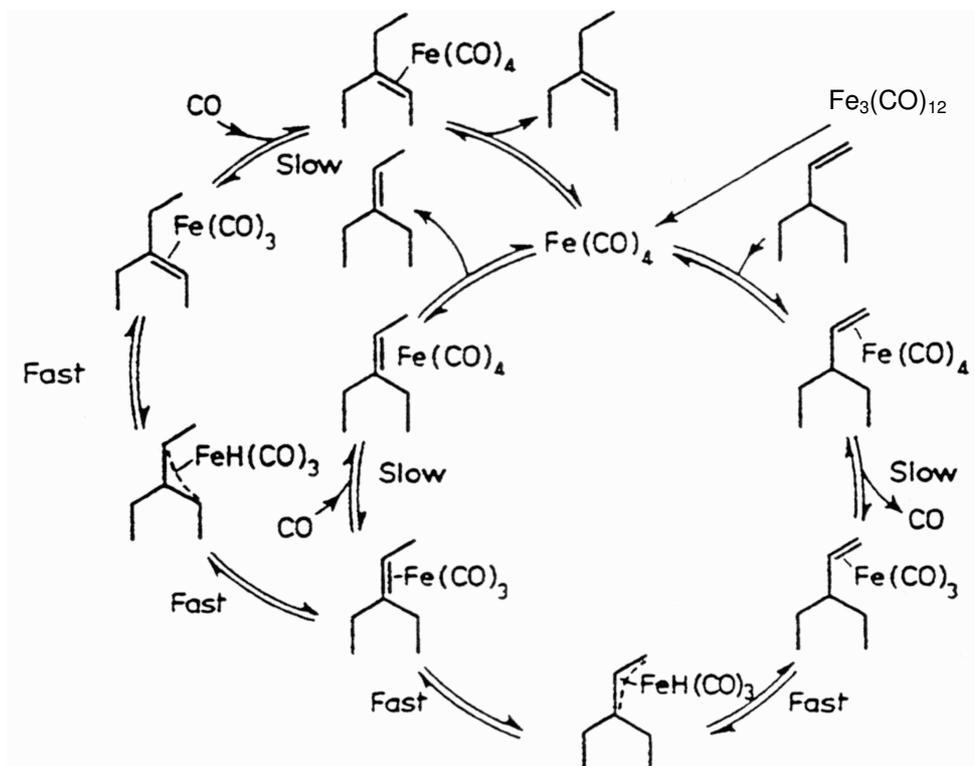
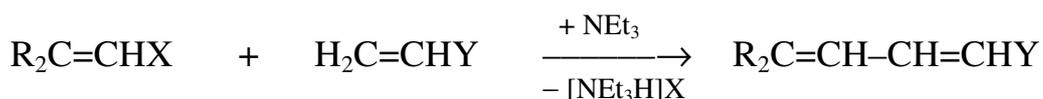


Abb. 59. Katalyse-Zyklus für die Isomerisierung mit η^3 -Allyl-Intermediaten.

6.4 Arylierung bzw. Vinylierung von Alkenen

Ein vinylisches H-Atom wird gegen eine Vinyl-, Benzyl- oder Aryl-Gruppe (wegen störender β -Eliminierung nach oxidativer Addition) substituiert; aktiver Katalysator ist vmtl. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ (Heck, 1982):



Die einzelnen Reaktionsschritte:

- ⇒ Oxidative Addition vom Pd(0)- zum Pd(II)-Komplex
- ⇒ Alken-Addition (π -Komplex) und Insertion in die Pd-C-Bindung zum σ -Alkyl-Komplex
- ⇒ β -Eliminierung mit Alken-Dissoziation zum Hydrido-Komplex
- ⇒ Regenerierung des Katalysators mithilfe von NE_3 (vgl. Abb. 60).

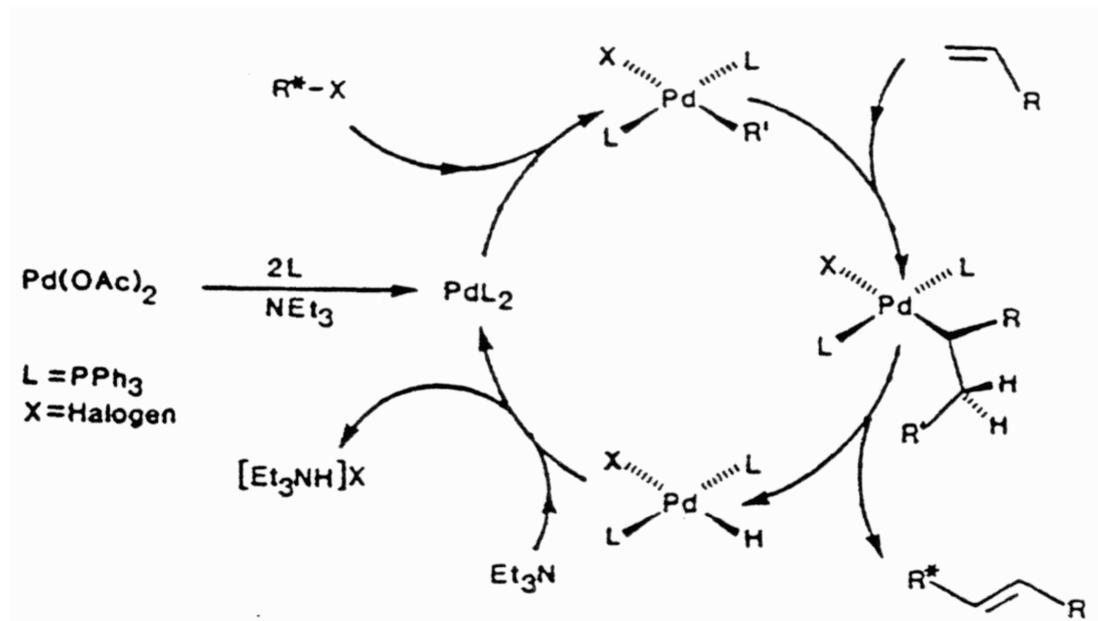
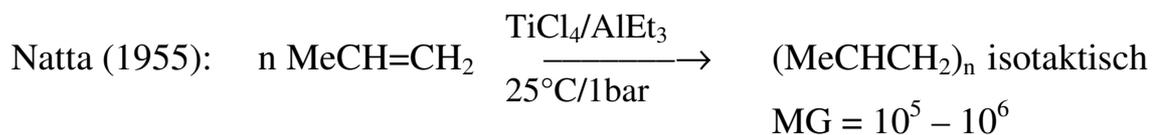
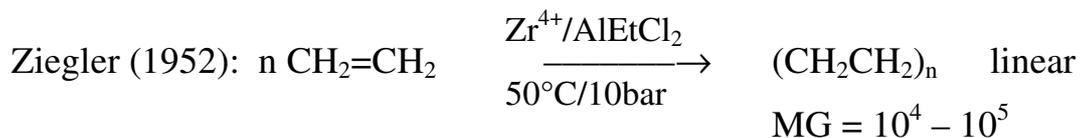


Abb. 60. Katalyse-Zyklus für die Heck-Reaktion.

6.5 Alken-Polymerisation

Es ist der wichtigste Reaktionstyp in der Petrochemie, ca. 70 Millionen t/a Polymere, die wichtigsten sind *Polyethen* und *-propen*. Die grundlegenden Arbeiten dieser Heterogen-Katalyse erfolgten durch Ziegler (Mühlheim) und Natta (Italien):



Normaler Prozess (200°/1000 bar) liefert nur schlechte Qualität, Al-Alkyle dienen zur Reduktion von M^{IV} zu M^{III} und zur Alkylierung von M.

Die einzelnen Reaktionsschritte:

a) nach *Cossee/Arلمان*, 1964, vgl. Abb. 61):

- ⇒ Reduktion zu Ti(III) und Alkylierung der Ti-Kristallite (Ti-R),
- ⇒ Alken-Addition zum π -Alken-Komplex
- ⇒ Alken-Insertion in die Ti-C-Bindung (Alkylwanderung)
- ⇒ erneute Alken-Addition und -Insertion (Ketten-Wachstum)
- ⇒ hohe Stereoselektivität durch stetigen *cisoiden Platzwechsel* und *Kopf-Schwanz-Verknüpfung*
- ⇒ Kettenabbruch durch β -Eliminierung.
- ⇒ 4-Zentren-Übergangszustand

b) *Alternativ* wird neuerdings auch ein *Carben-Mechanismus* mit α -Eliminierung und Hydridwanderung aber ansonsten zu a) sehr ähnlich, diskutiert, hier Metallacyclobutan-Intermediat (vgl. Abb. 61).

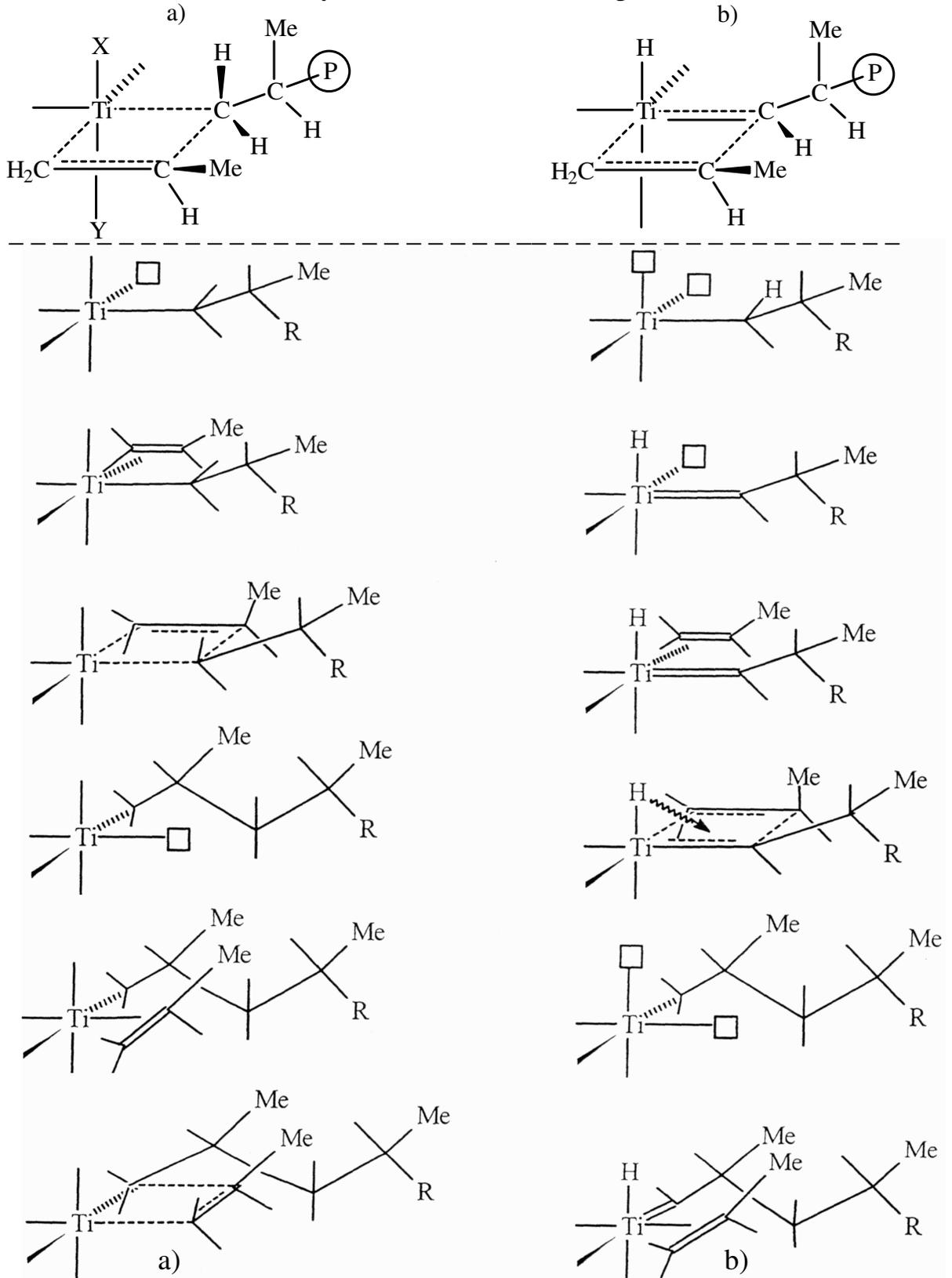
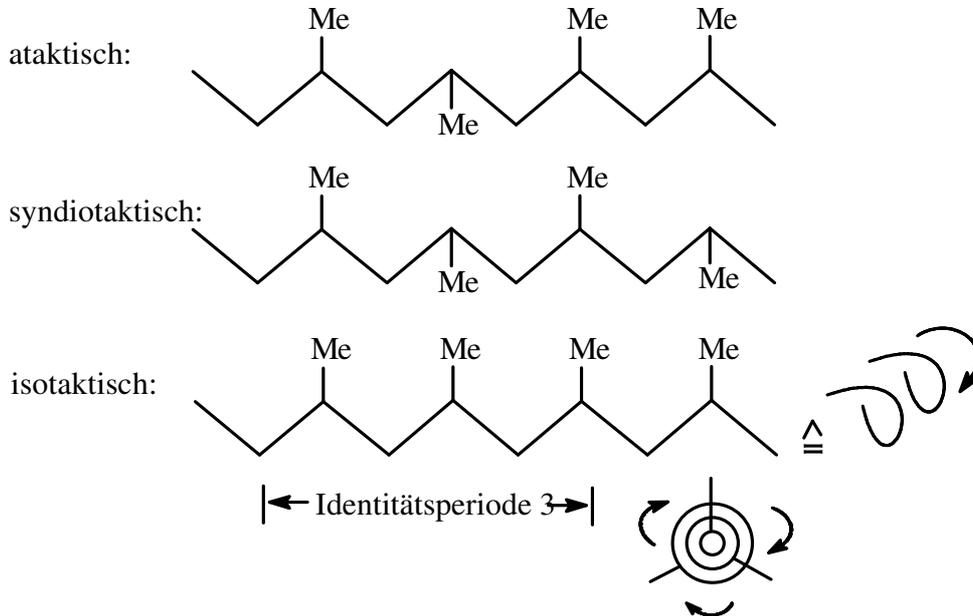
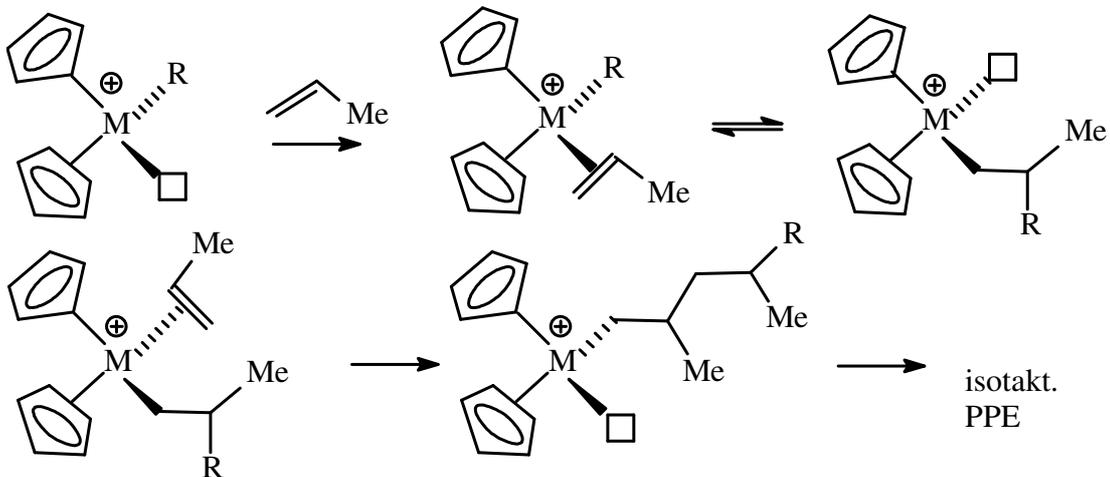


Abb. 61. Mechanistische Vorstellungen zur Alken-Polymerisation (a: Cossee/Arllman; b: Carben).

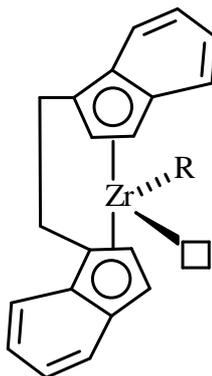
Isotaktisches Polypropylen (= PPE) weist eine helicale Struktur mit *ternärer* Symmetrie auf, d.h. Identitätsperiode (der Me) nach 3 Einheiten \approx 650 pm.



Neuere Entwicklung auf Metallocen-Basis (Sinn, Kaminsky, Brintzinger):

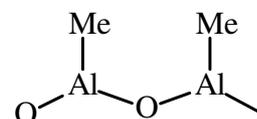


Auch als "ansa"-Typen:



als Beispiel:
 π -Indenyl-Komplex von Zirkonium

Co-Katalysator:
MAO =
Methylalumoxon:



6.6 (Cyclo)Oligomerisierung von Alkenen, Alkinen und Dienen

6.6.1 Ethen-Oligomerisierung

Es ist die Bildung von Butenen, Hexenen und Octenen durch die Ni-katalysierte Oligomerisierung von Ethen; aktiver Katalysator ist $(R_3P)Ni-(Y)H$.

Die einzelnen Reaktionsschritte (vgl. Abb. 62):

- ⇒ Alken-Addition zum Hydrido- π -Alken-Komplex
- ⇒ β -Addition zum σ -Alkyl-Komplex
- ⇒ Erneute Alken-Addition zum σ -Alkyl- π -Alken-Komplex
- ⇒ Alken-Insertion in Ni-C-Bindung zum C_4 -Baustein
- ⇒ Homolytische Eliminierung von Buten
- ⇒ Weitere Kettenverlängerung ist in analoger Weise möglich.

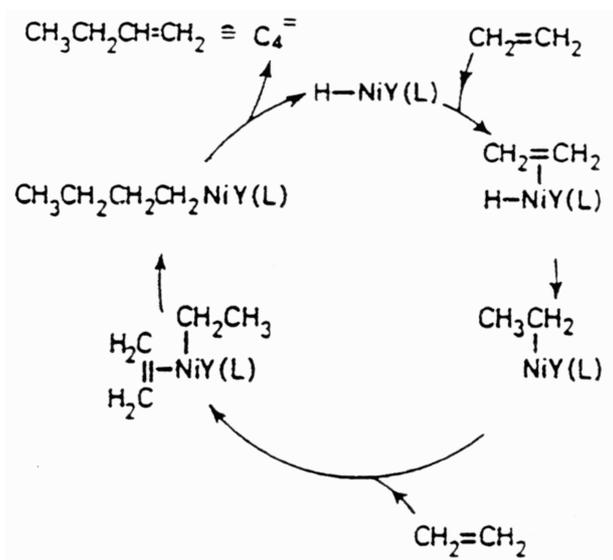
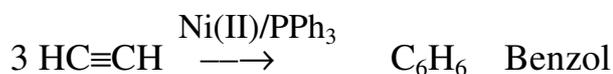


Abb. 62. Katalysezyklus für die Oligomerisierung von Alkenen.

6.6.2 Alkin-Cyclisierungen

Bevorzugte Cyclotetramerisierung von Alkinen zu COT-Derivaten mit labilen Ni(II)-Komplexen bei $100^\circ\text{C}/15\text{ bar}$; Cyclotrimerisierung zu Benzol erfolgt bei Phosphan-Zusatz (Reppe, 1940); der Mechanismus ist noch ungeklärt; vmtl. π -Koordination und C-C-Verknüpfung (vgl. Abb. 63):



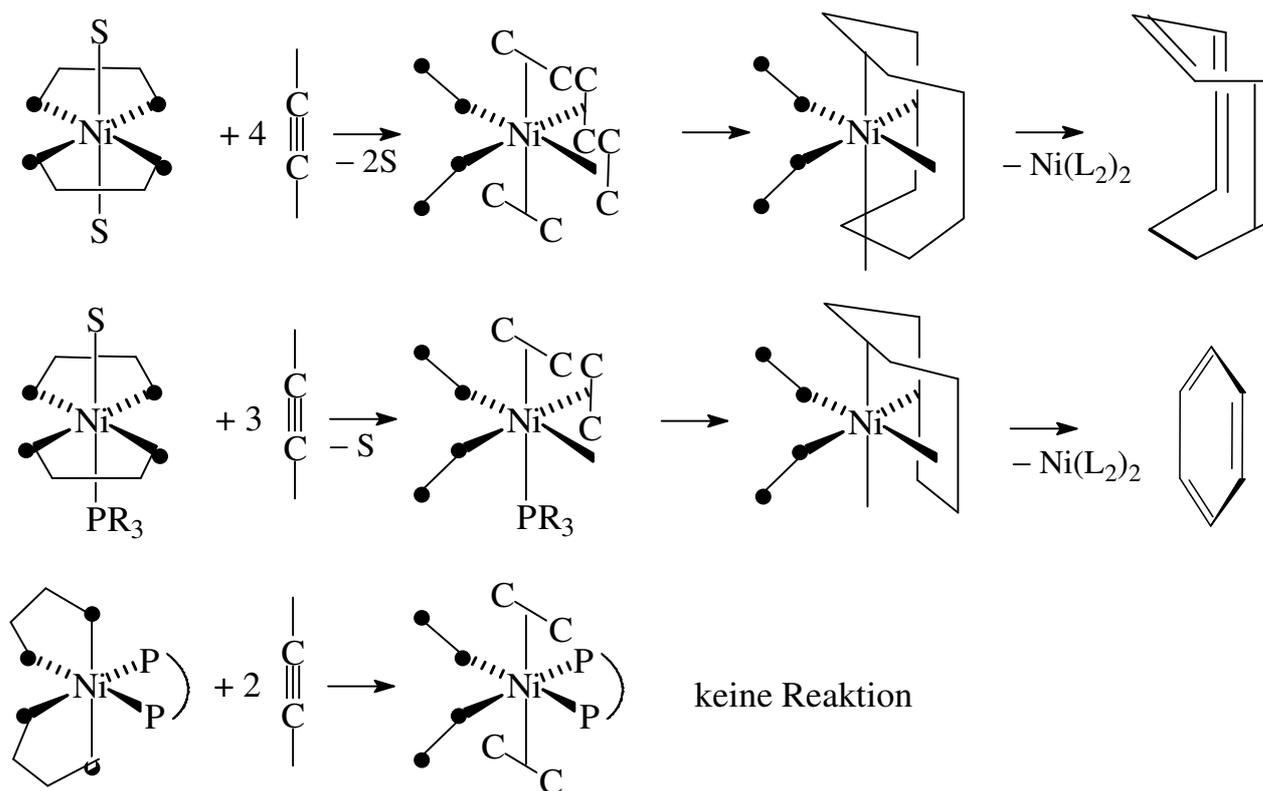
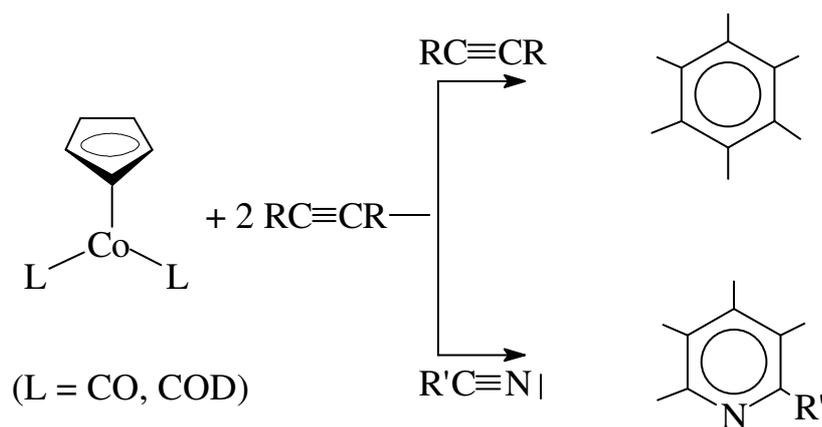


Abb. 63. Cyclotetra- und -trimerisierung von Alkinen mit Ni(II)-Katalysatoren.

Eine Alternative ist die Co-katalysierte Cyclotrimerisierung von Alkinen zu *Benzol-Derivaten* bzw. Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit Nitrilen zu 2-Pyridin-Derivaten (Bönnemann 1985, vgl. Abb. 64):



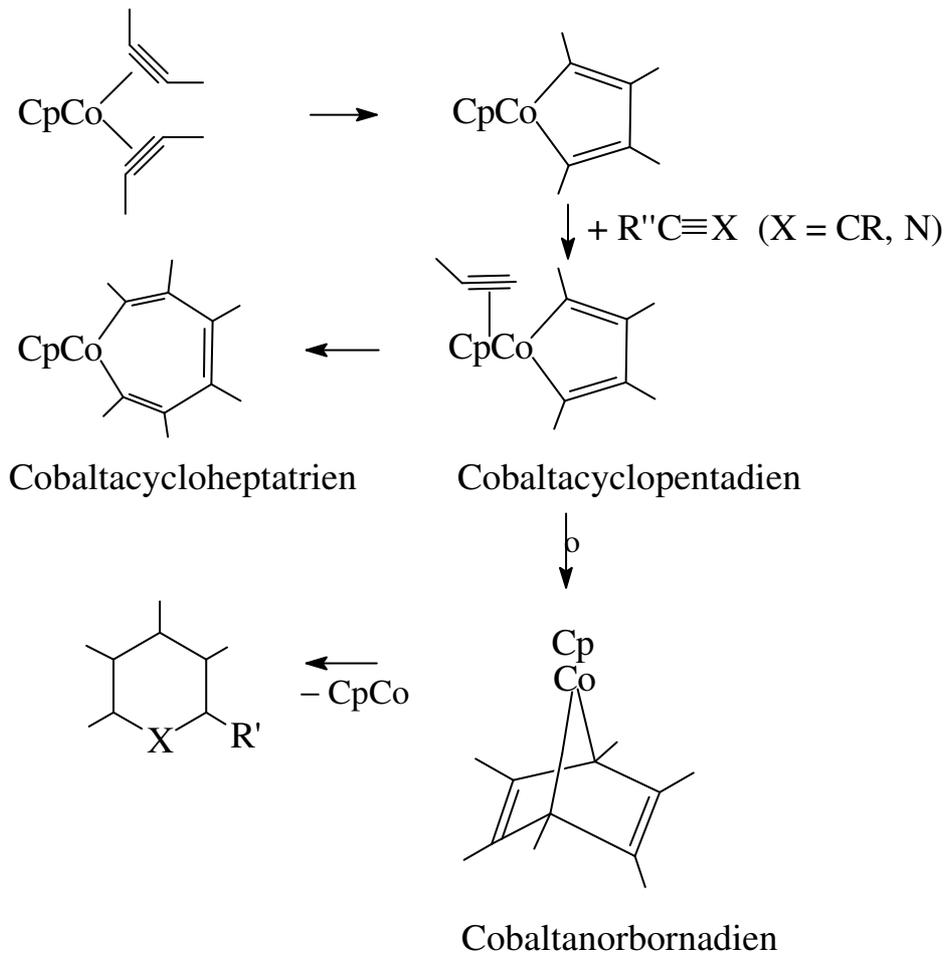


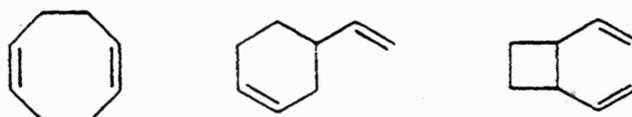
Abb. 64. Cobaltacyclische Zwischenstufen nach Bönemann-Synthese.

6.6.3 Butadien-(Cyclo)Oligomerisierungen

Mit Ni(0)-Komplexen entstehen aus Butadien durch *Cyclotrimerisierung* trans,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien (= CDT, Hauptprodukt) und Isomere (Wilke, 1970, MPI, *nacktes Nickel*):



In Gegenwart von Phosphan- oder Phosphit-Liganden (zur Blockierung von Koordinationsplätzen) erfolgt lediglich *Cyclodimerisierung* zu 1,5-Cyclooctadien (COC, Hauptprodukt) und Isomeren (*Vinylcyclohexen*, *Divinylcyclobutan*):



Die einzelnen Reaktionsschritte (vgl. Abb. 65):

- ⇒ Generierung des Bis- η^4 -butadien)-Komplexes
- ⇒ Dien-Addition bei gleichzeitiger C–C-Verknüpfung unter Bildung eines Bis(π -Allyl)-Komplexes
- ⇒ Bei Phosphanliganden folgen Isomerisierungen zu dimeren Produkten
- ⇒ Ohne PR_3 -Zusatz folgen weitere C–C-Verknüpfungen zum ungesättigten Bis(η^3 -Allyl)-Komplex bzw. zum η^6 -CDT) Ni-Komplex
- ⇒ Abschließende Freisetzung von CDT durch Substitution gegen neues Butadien.

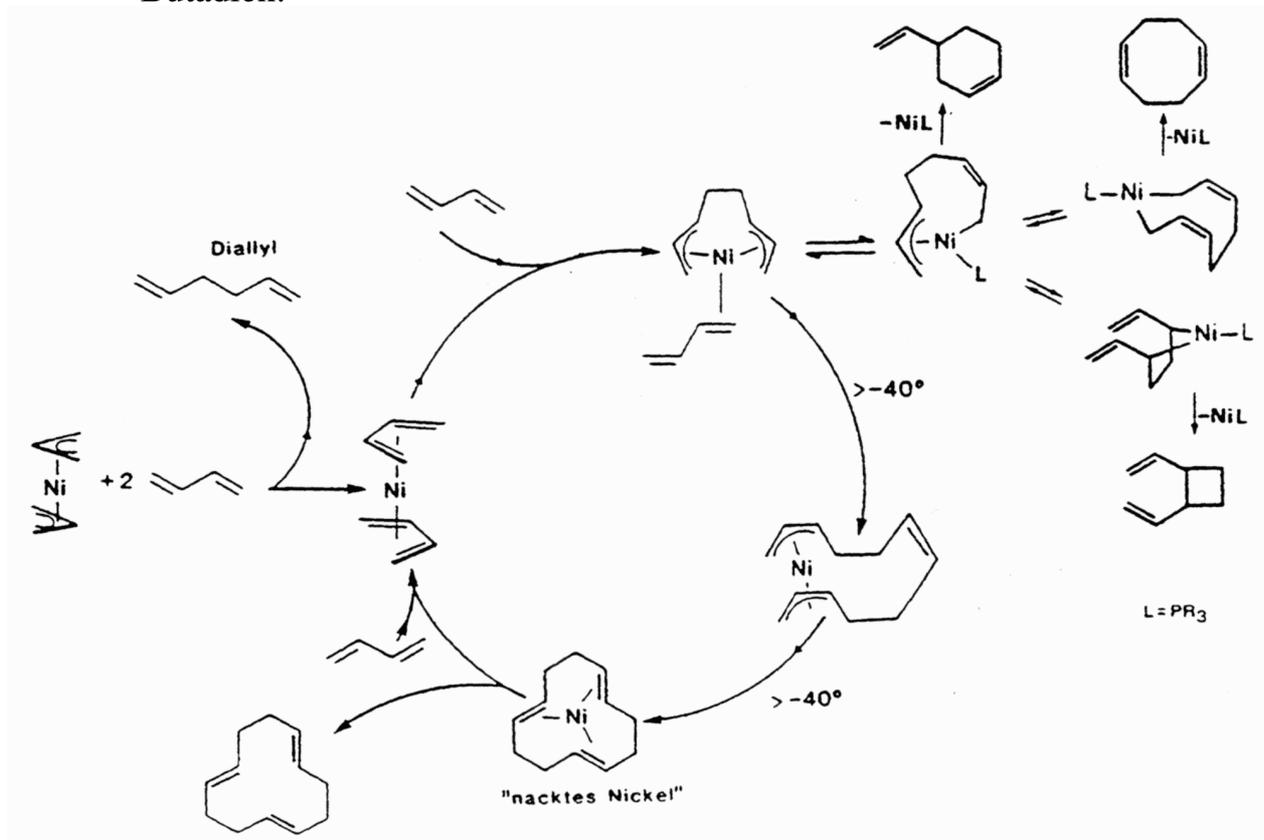
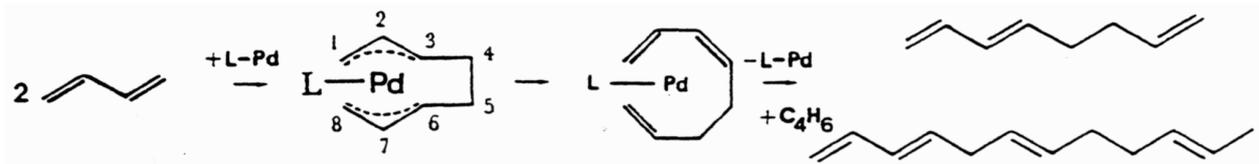


Abb. 65. Katalysezyklus der Cyclotri- und -dimerisierung von Butadien mit Ni(CO)-Katalysatoren).

Mit Pd(0)-Komplexen erfolgt dagegen *lineare Oligomerisierung* von Butadien zu 1,3,7-Octatrien bzw. 1,3,6,10-Dodecatetraen (2 Mechanismen):

a) Mit Pd(0) des Typs $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{en})$:

- ⇒ Anfänglich zur Ni-Katalyse analoger Verlauf zum Bis- π -Allyl-Komplex
- ⇒ Wegen $r_{\text{Pd}} \gg r_{\text{Ni}}$ tritt anstelle der C–C-Verknüpfung eine 1,3-Hydridwanderung ein (von C(4) nach C(6) zum konjugierten Dien):



b) Mit Pd(II) des Typs $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{H})$ (vgl. Abb. 66):

- ⇒ Zur Alken-Oligomerisierung in Kap. 6.6.1 analoge Reaktionsfolge:
Oxidative Addition von HX und Dien-Addition
- ⇒ β -Addition zum ω -Alkenyl-Komplex
- ⇒ Erneute Dien-Addition zum π -Komplex und -Insertion in die Pd-C-Bindung
- ⇒ Isomerisierung und homolytische Eliminierung des Triens:

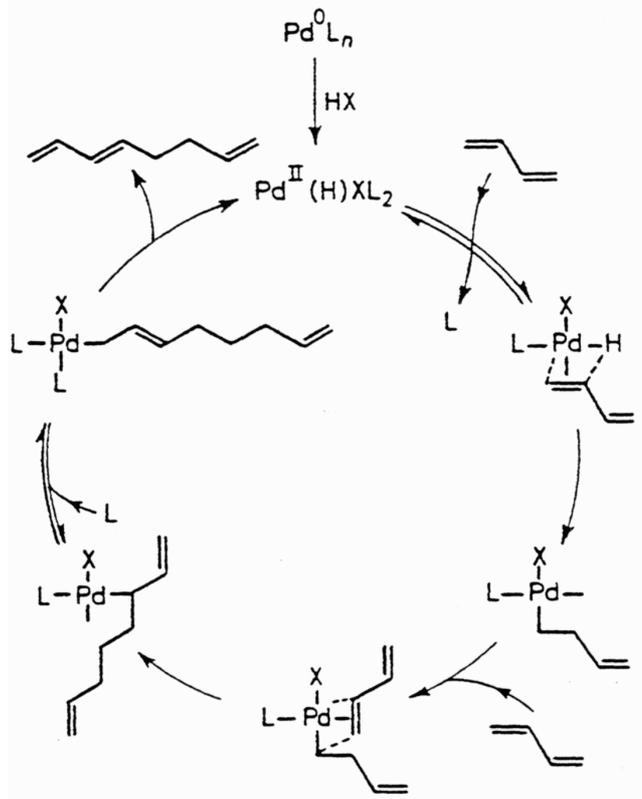
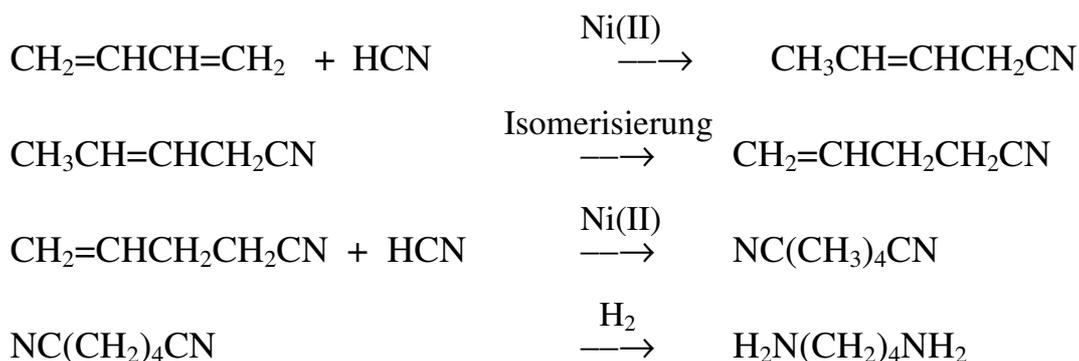


Abb. 66. Katalysezyklus der Dimerisierung von Butadien mit Pd(II)-Katalysator.

6.6.4 Hydrocyanierung von Butadien

Durch die Ni(II)-katalysierte Addition von HCN an Diene (Tolman, 1986) entstehen Dinitrile, z.B. aus Butadien Adiponitril $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$, das weiter hydriert werden kann; aktiver Katalysator ist $[(\text{EtO})_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CN})\text{H}$ (DuPont):



Die einzelnen Reaktionsschritte (vgl. Abb. 67):

- ⇒ Ligandendissoziation aus Präkatalysator NiL_4
- ⇒ Oxidative Addition von HCN an NiL_2
- ⇒ Alken-Addition zum π -Alken-Komplex
- ⇒ β -Addition zum σ -Alkyl-Komplex
- ⇒ Reduktive Eliminierung des Nitrils mit Katalysator-Freisetzung

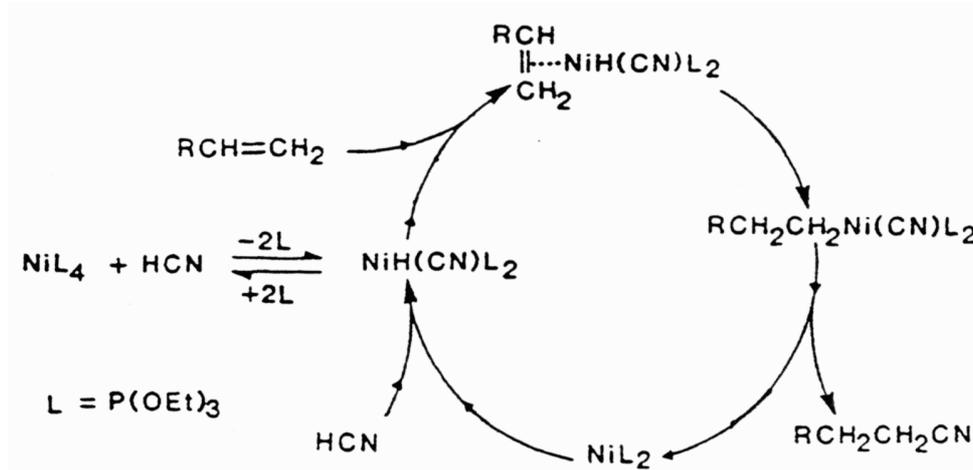


Abb. 67. Katalysezyklus für Hydrocyanierung von Alkenen (ebenso Butadien).

6.7. Hydrierung von Alkenen

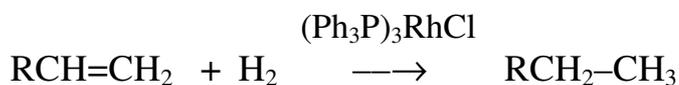
6.7.1 H_2 -Aktivierung durch oxidative Addition

3 Reaktionstypen für die Aktivierung molekularen Wasserstoffs für Hydrierung in homogener Phase (Hydrido-Komplexe):

- *Homolytische Spaltung:*
 $2 [\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-} + \text{H}_2 \longrightarrow 2 [\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$
- *Heterolytische Spaltung:*
 $[\text{RuCl}_6]^{3-} + \text{H}_2 \longrightarrow [\text{RuCl}_5\text{H}]^{3-} + \text{HCl}$
- *Oxidative Spaltung:*
 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl} + \text{H}_2 \longrightarrow (\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}$

6.7.2 H₂-Aktivierung durch oxidative Addition

Sie wurde 1964 von Wilkinson mit dem Katalysator (Ph₃P)₃RhCl für die Hydrierung von Alkenen (terminalen *und* internen) und Alkinen bei 25°C/1 bar H₂ entdeckt und von Halpern (1976) mechanistisch untersucht:



Der Katalysator (Ph₃P)₂Rh(CO)H hydriert bevorzugt *terminale* Alkene (Wilkinson, 1968), wobei gleichzeitig mögliche Isomerisierungen des Alkens stören (vgl. Kap. 6.3.2).

Die einzelnen Reaktionsschritte (vgl. Abb. 68):

- ⇒ Katalysator-Generierung aus Rh(I)-Vorstufen
- ⇒ Oxidative Addition von H₂ zum Dihydro-Komplex
- ⇒ Solvens-Dissoziation und Alken-Addition zum π-Alken-Komplex
- ⇒ β-Addition zum Hydrido-σ-Alkyl-Komplex (Insertion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt)
- ⇒ Reduktive Eliminierung des Alkans und Katalysators

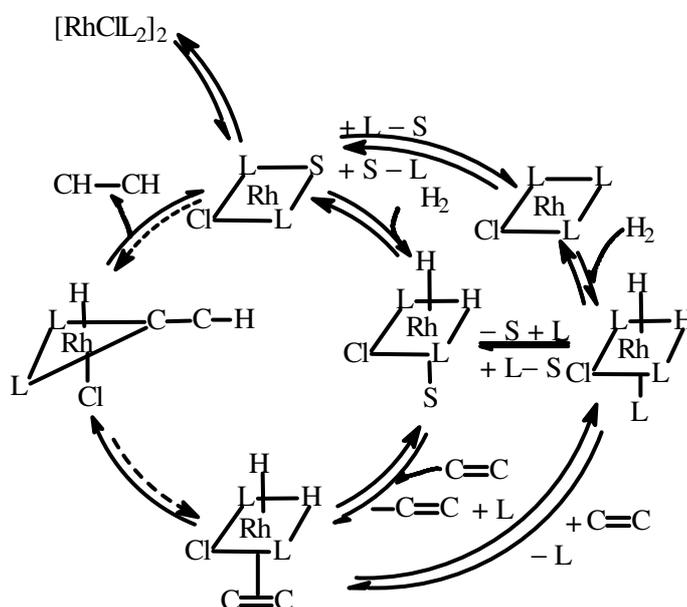


Abb. 68. Katalysezyklus für die Hydrierung von Alkenen mit Rh(I)-Katalysatoren (Wilkinson).

Ein besonderes Katalysatorsystem ist der kationische solvenshaltige Komplex $[(\text{dppe})\text{RhS}_2]^+$ ($\text{S} = \text{THF}, \text{CH}_3\text{CN}$), der 1976 von Osborn eingeführt wurde und sich besonders für die *asymmetrische Hydrierung* (mit optisch aktiven Diphosphanliganden vgl. s.u.) eignet.

Die einzelnen Reaktionsschritte (vgl. Abb. 69):

- ⇒ Generierung des Katalysators
- ⇒ Alken-Addition zum π -Alken-Komplex
- ⇒ Oxidative Addition von H_2 zum Dihydrido-Komplex (geschwindigkeitsbestimmender Schritt)
- ⇒ β -Addition zum Hydrido- σ -Alkyl-Komplex
- ⇒ Reduktive Eliminierung des Alkans und Katalysators

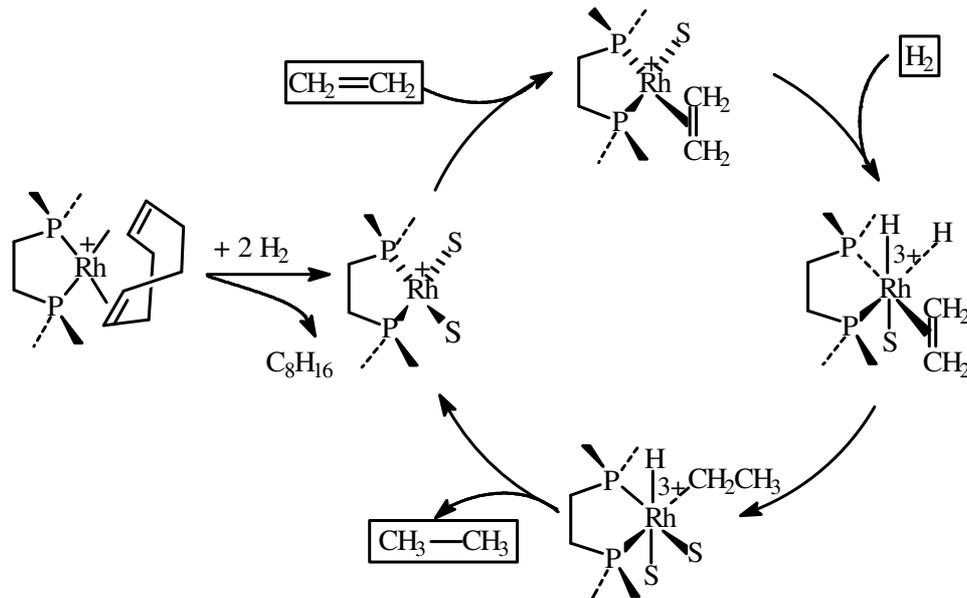
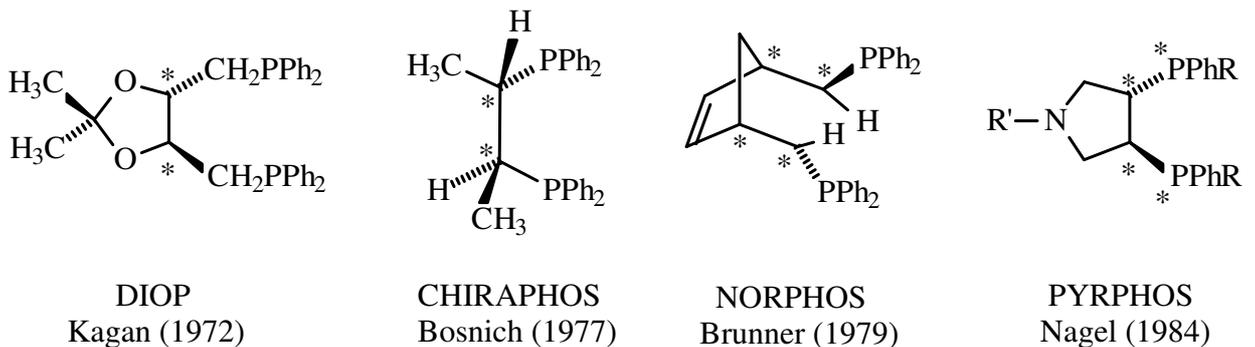


Abb. 69. Katalysezyklus für die Hydrierung von Alkenen mit Diphosfoliganden.

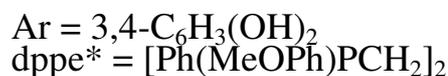
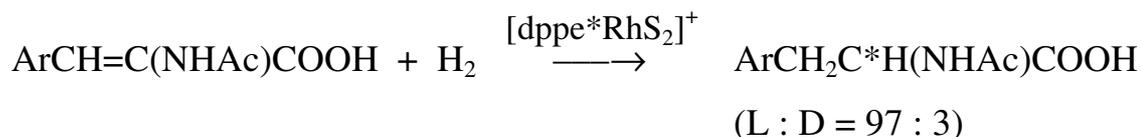
Asymmetrische Hydrierung (Enantioselektivität):

Liegen im o.g. Kation chirale Diphosphanliganden vor, so werden prochirale Alkene über die *optische Induktion* enantioselektiv zu chiralen Alkanen hydriert.

Einige Beispiele *chiraler Diphosphanliganden*:



Anwendungsbeispiel: Synthese der chiralen Aminosäure **L-Dopa** (Therapeutikum gegen Parkinson'sche Krankheit, Monsanto, 1977, vgl. Abb. 70)



Wegen unterschiedlicher oxidativer Additions geschwindigkeiten der beiden Diastereomere für H₂ wird ein Enantiomerenüberschuß erreicht (Halpern (1983), Halpern (1986), Nobelpreis 2001))

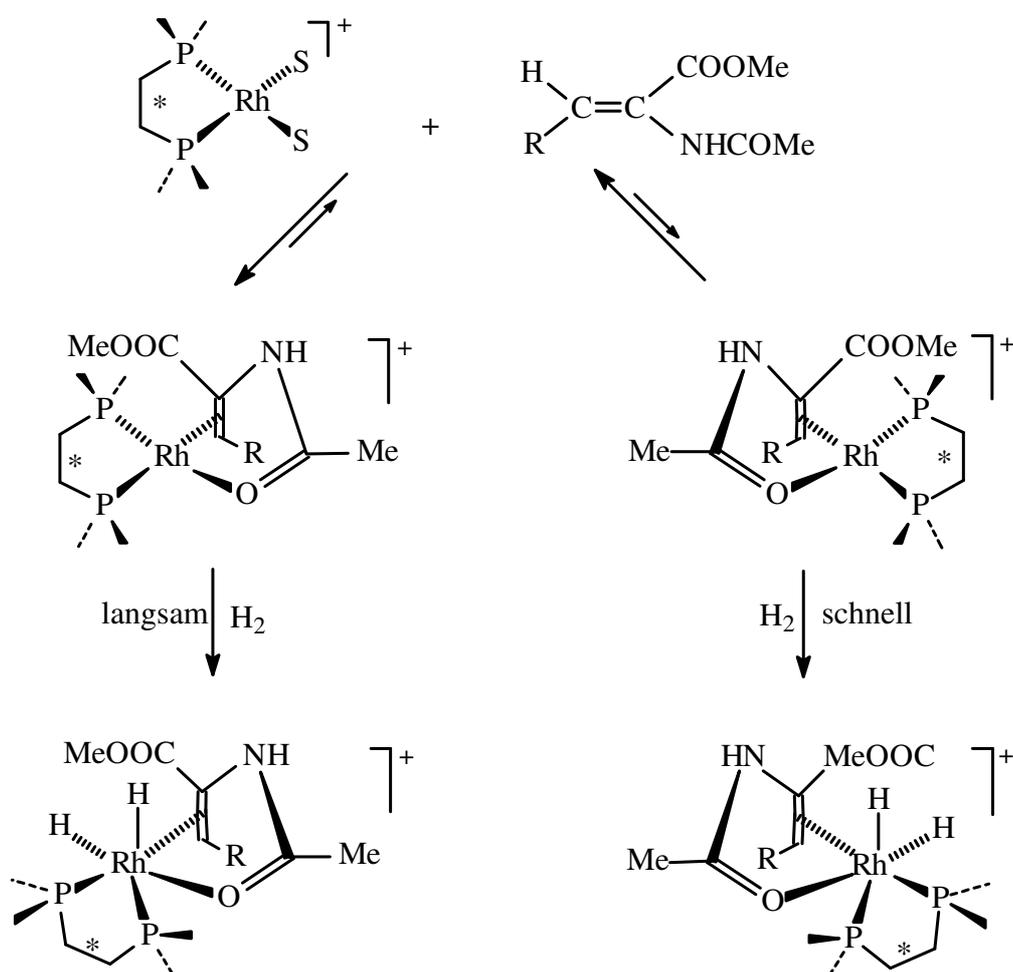
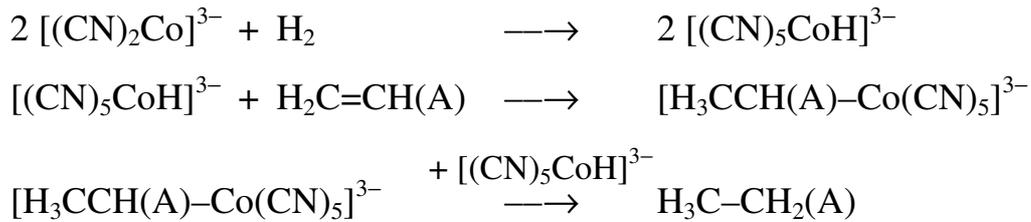


Abb. 70. Enantioselective Synthese von L-Dopa (nur bis zum Dihydrido-Komplex, weiter wie in Abb. 69).

6.7.2 Aktivierung durch homolytische Addition

Das System [HCo(CN)₅]³⁻/H₂O/EtOH reduziert ganz speziell *aktivierte* Alkene CH₂=CH(A) (A = CH=CH₂, COOH, CN, CONH₂, COR, Ph):



Die einzelnen Reaktionsschritte (vgl. Abb.71):

- ⇒ Homolytische Addition von H_2 an $[(\text{CN})_5\text{Co}]^{3-}$ zum Hydrido-Komplex
- ⇒ β -Addition zum σ -Alkyl-Komplex
- ⇒ Homolytische Eliminierung des Alkans mit zweitem Molekül $[(\text{CN})_5\text{CoH}]^{3-}$ unter Regenerierung des Katalysators.

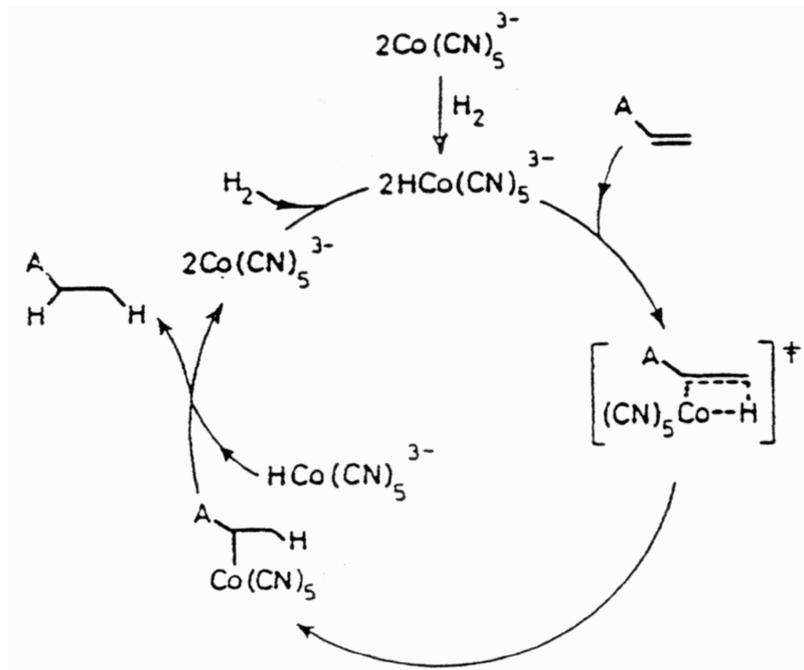
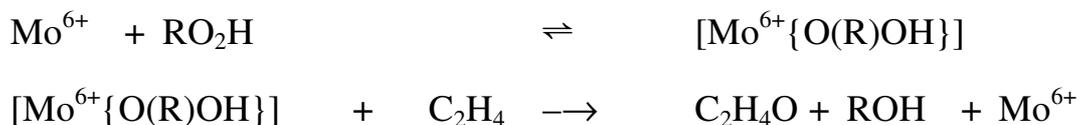


Abb. 71. Katalysezyklus für Hydrierung mit $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$.

6.8 Oxidation von Alkenen

6.8.1 Epoxidierung von Alkenen

Es handelt sich um die Oxiran-Bildung aus Alkenen, die hauptsächlich über das nicht unproblematische *Chlorhydrin-Verfahren* (mit Cl_2 !) erfolgt. Seit 1969 kann sie mit organischen Peroxiden und $\text{Mo}(\text{VI})=\text{O}$ -Katalysatoren durchgeführt werden (vgl. Abb. 72):



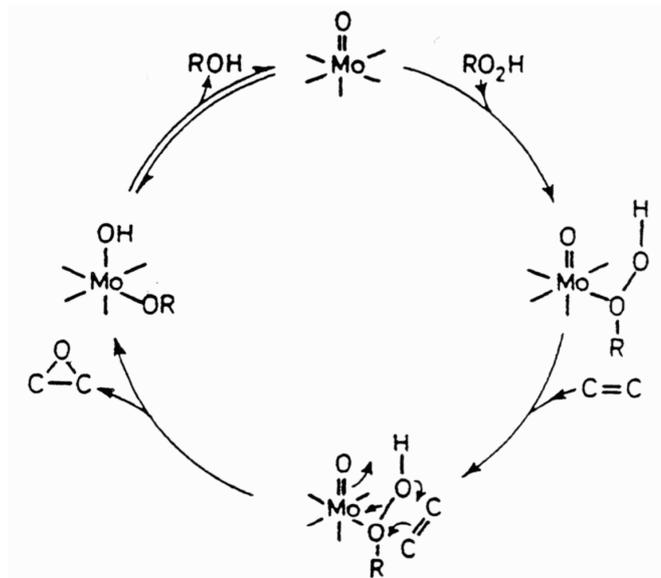
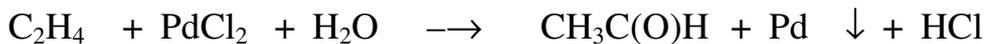


Abb. 72. Katalysezyklus für Epoxidierung von Alkenen.

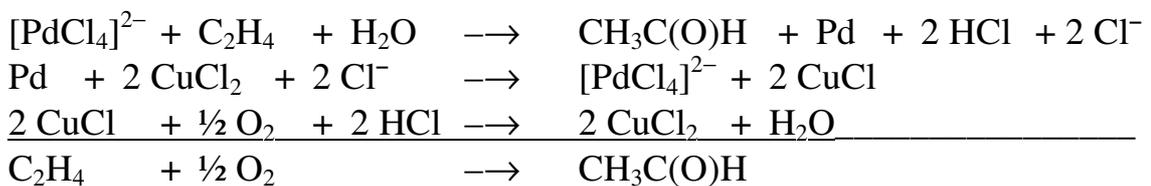
6.8.2 Wacker-Verfahren

Es ist die $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ -kokatalysierte *Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd* (bzw. Vinylchlorid, -ether oder -acetat je nach Reaktionsmedium) oder *Propen zu Aceton*.

Die eigentliche Umsetzung von Ethen und PdCl_2 verläuft stöchiometrisch zu $\text{Pd}_{(m)}$ (Philips, 1984):



Erst 1959 gelang Smidt/Jira die katalytische Reaktionsführung durch Kombination der o.g. Reaktion mit den Co-Katalysatoren CuCl_2 und O_2 (zur Regenerierung von PdCl_2 bzw. CuCl_2):



Das dabei ermittelte Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}]}{dt} = k \frac{[\text{C}_2\text{H}_4][\text{PdCl}_4^{2-}]}{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]^2}$$

wird folgendermaßen interpretiert:

Der nucleophile Angriff von H_2O bzw. OH^- am koordinierten π -Alkenliganden erfolgt entweder

Anschließende β -Addition (Isomerisierung von β - zum α -Hydroxyethyl-Komplex über η^2 -Vinylalkohol-Komplex; vgl. Abb. 74) und rasche reduktive Eliminierung liefern den Aldehyd und $\text{Pd}_{(m)}$:

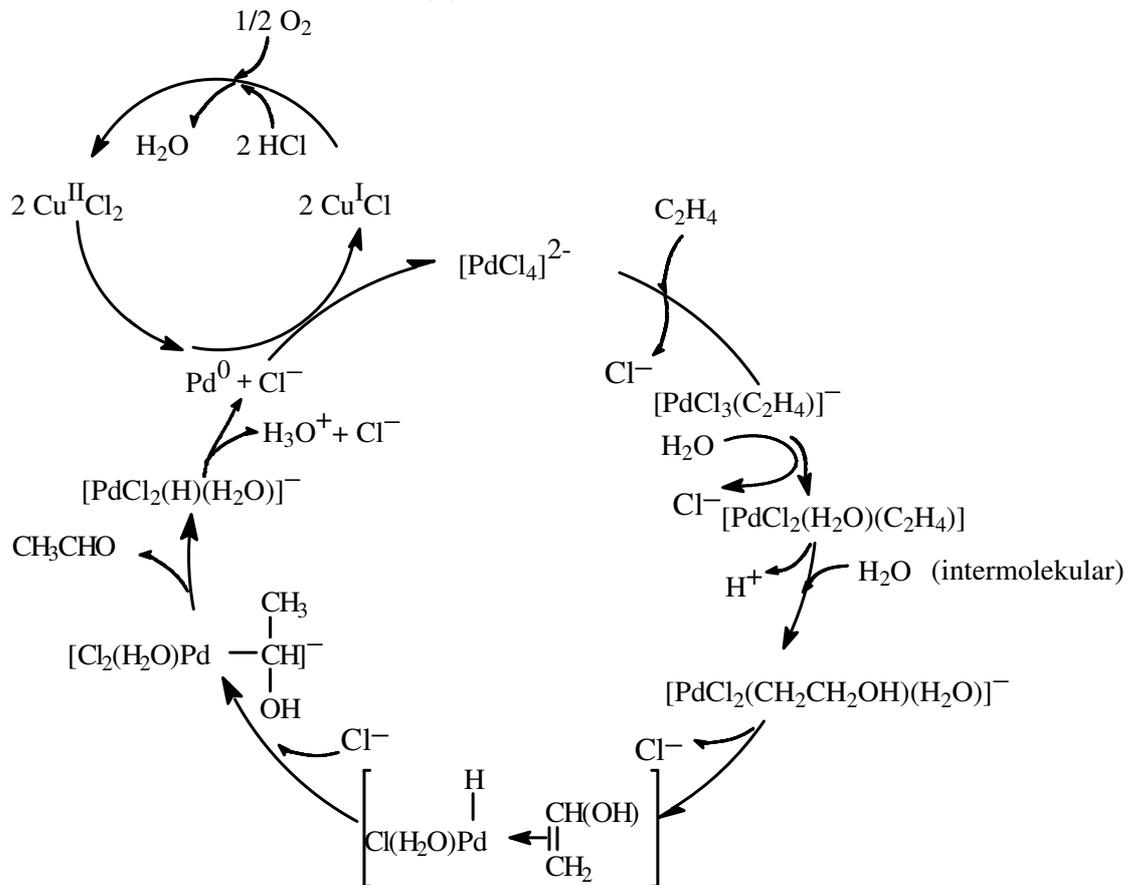


Abb. 73. Katalysezyklus für die Oxidation von Ethen für Wacker-Verfahren.

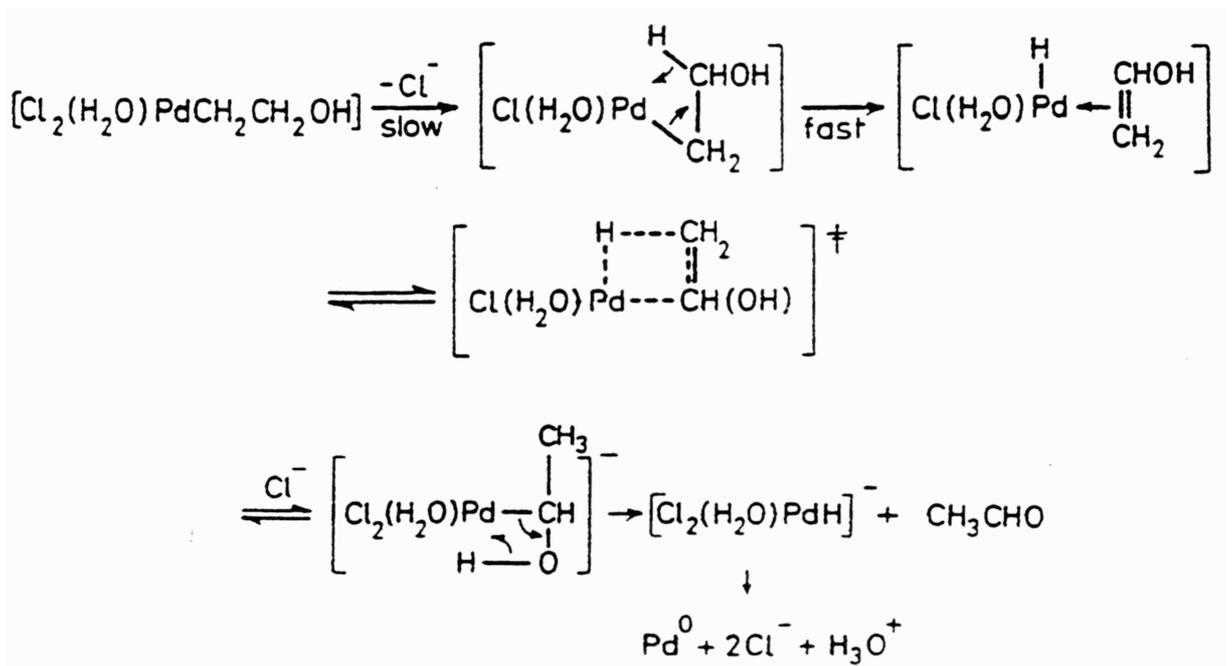


Abb. 74. Isomerisierung β -/ α -Hydroxyethyl-Komplex (Wacker-Verfahren).