

Übungsaufgaben „Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle“

Teil 3

1. Wie viele Valenzelektronen werden für den Metallcluster $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-H})(\text{CO})_{18}]^-$ gezählt und welche Molekülstruktur ist zu erwarten?
2. Welche Valenzelektronenzahl errechnet sich für den Zweikernkomplex $[\text{Ni}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\eta^5\text{-cp})_2]$? Erwarten Sie eine Ni–Ni-Bindung im Molekül?
3. Die Thermolyse von $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{N}]^-$ verläuft unter Abspaltung von 2 CO-Liganden zum Cluster $[\text{Co}_6(\text{CO})_{13}\text{N}]^-$. Der Reaktion ist mit einem Wechsel des Cluster-Polyeders verbunden, analysieren Sie diesen Vorgang genauer.
4. Welche VE-Zahl und welche Polyedergeometrie ergeben sich jeweils für $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{B}]^-$ bzw. $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}\text{P}]^-$?
5. Besonders in der älteren Literatur werden z.T. Formeln für Metallcluster in etwas „undurchsichtiger“ Weise angegeben, aus denen der Bindungsmodus einiger Liganden nicht eindeutig ersichtlich ist. Es treten somit für den Leser Unsicherheiten beim VE-Zählverfahren auf. Wir wollen uns an solch „schlechten“ Beispielen einmal üben, um den Koordinationsmodus einiger Liganden herauszufinden, indem die tatsächliche VE-Zahl der jeweiligen Verbindung richtig vorgegeben wird. *In den nachfolgenden Beispielen gehen wir davon aus, dass zwischen allen Zentralatomen Metall-Metall-Bindungen in Form der üblichen geschlossenen Polyeder vorliegen. Wir rechnen grundsätzlich nach der Neutralligand-Methode.*

Ein Beispiel sei zunächst zur Erläuterung der Verfahrensweise demonstriert.

Gegebene Formel: $[\text{Mo}_3(\text{O})(\text{CO})_6\text{cp}_3]^+$, der Cluster weist 48 VE auf.

Unklar ist uns aus dieser Formel, wie der Oxido-Ligand (evtl. auch der cp-Ligand?) gebunden ist. Wir gehen vom üblichen Bindungsmodus der restlichen Liganden (außer Oxido-Ligand) aus und errechnen zunächst dafür eine VE-Zahl von 44 ($18 + 12 + 15 - 1$). D.h., zur VE-Zahl von 48 für einen Dreikerncluster mit 3 M-M-Bindungen ergibt sich eine Differenz von 4e. Daraus ersehen wir schnell, dass der Oxido-Ligand als 4e-Ligand zu betrachten ist, d.h., er sollte verkappend, $\text{M}_3(\mu_3\text{-O})$,

über dem Metalldreieck angeordnet sein. Als eine sinnvollere Formel wäre also $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\eta^5\text{-cp})_3(\text{CO})_6]^+$ zu verwenden, für die wir auf Anhieb 48 VE errechnet hätten.

Üben Sie sich nun an weiteren Beispielen:

$[\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{PR}_3)_6]^{2+}$, $[\text{W}_3(\text{OEt})_3(\text{CO})_9]^{3-}$, gegebene VE-Zahl jeweils 48;

$[\text{Pd}_3(\text{SO}_2)_2(\text{CNBu}^t)_5]$, gegebene VE-Zahl 44;

$[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{13}(\text{NO})]^-$, gegebene VE-Zahl 74;

$[\text{Ru}_3\text{Rh}_2(\text{CO})_{13}(\text{PEt}_3)(\text{PPh})]$, gegebene VE-Zahl 74;

$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh})_2]$ (62 VE; beachten: Cluster ist „elektronenarm“, es fehlen 2e an der tatsächlich beobachteten Struktur, die streng genommen nicht mehr der Definition für Metallcluster entspricht).

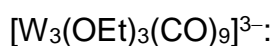
$[\text{Ru}_5(\text{CO})_{13}(\text{CCPh})(\text{PPh}_2)]$, gegebene VE-Zahl 74.

Übungsaufgaben „Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle“

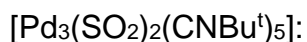
Teil 3 – Lösungen

1. Für $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-H})(\text{CO})_{18}]^-$ errechnen sich 86 VE, somit ist eine oktaedrische Molekülstruktur zu erwarten (entspricht den WADE-Regeln).
2. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\eta^5\text{-cp})_2]$: Wir errechnen 36 VE, damit ist von *keiner* Bindung zwischen den beiden Ni-Atomen auszugehen (Ausnahme, s.o.).
3. Die Thermolyse von $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{N}]^-$ (90 VE, trigonales Prisma) verläuft unter Abspaltung von 2 CO-Liganden zum Cluster $[\text{Co}_6(\text{CO})_{13}\text{N}]^-$ (86 VE, Oktaeder).
4. $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{B}]^-$: 86 VE, Oktaeder
 $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}\text{P}]^-$: 90 VE, trigonales Prisma
5. $[\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{PR}_3)_6]^{2+}$:
 Unklar ist aus der Formel, wie die Sulfido-Liganden gebunden sind. Wir gehen vom üblichen Bindungsmodus der verbleibenden Phosphan-Liganden (außer Sulfido-Liganden) aus und errechnen zunächst dafür eine VE-Zahl von 40 (30 + 12 – 2).

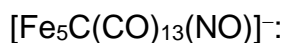
D.h., zur vorgegebenen VE-Zahl von 48 ergibt sich eine Differenz von 8VE. Daraus ersehen wir, dass die Sulfido-Liganden als 4e-Liganden zu betrachten ist, d.h., beide sollten verkappend, $M_3(\mu_3-S)_2$, über dem Metalldreieck angeordnet sein. Eine sinnvollere Formel wäre also $[Ni_3(\mu_3-S)_2(PR_3)_6]^{2+}$, für die wir auf Anhieb 48 VE errechnet hätten.



Unklar ist aus der Formel, wie die Ethoxido-Liganden gebunden sind. Wir gehen vom üblichen Bindungsmodus der verbleibenden Carbonyl-Liganden (außer Ethoxido-Liganden) aus und errechnen zunächst dafür eine VE-Zahl von 39 ($18 + 18 + 3$). Zur vorgegebenen VE-Zahl von 48 ergibt sich eine Differenz von 9e. Daraus ersehen wir, dass die Ethoxido-Liganden als 3e-Liganden zu betrachten ist, d.h., sie sollten verbrückend, $M_2(\mu-OEt)$, über den Kanten des Metalldreiecks angeordnet sein. Eine sinnvollere Formel wäre also $[W_3(\mu-OEt)_3(CO)_9]^{3-}$, für die wir in der angegebenen Form auf Anhieb 48 VE errechnet hätten.



Unklar ist aus der Formel, wie die SO_2 -Liganden gebunden sind. Wir gehen vom üblichen terminalen Bindungsmodus der Isonitril-Liganden aus (außer SO_2 -Liganden) und errechnen zunächst eine VE-Zahl von 40 ($30 + 10$). Zur vorgegebenen VE-Zahl von 44 ergibt sich eine Differenz von 4e. Daraus ersehen wir, dass die SO_2 -Liganden als 2e-Liganden zu betrachten ist, d.h., sie sollten verbrückend, $M_2(\mu-SO_2)$, jeweils über zwei Kanten des Metalldreiecks angeordnet sein. Eine sinnvollere Formel wäre so $[Pd_3(\mu-SO_2)_2(CNBU^t)_5]$, für die wir auf Anhieb 44 VE errechnet hätten. Beachten Sie, dass der SO_2 -Ligand als ein Carben-Analoges angesehen werden kann. Letztere Liganden hatten wir als 2e-Donoren angesehen, so auch hier. Der Cluster ist im Sinne der 18e-Regel als „elektronenarm“ anzusehen (keine 48 VE). Das stört uns weniger, da wir es beim Element Pd mit einem Zentralatom zu tun haben, das eher der 16e-Regel genügt. Mehrfachbindungen zwischen den Metallzentren sind hier nicht in Betracht ziehen.



Es handelt sich um einen quadratisch-pyramidalen Cluster mit einem „innen-zentrierten“ Carbido-Liganden, der als 4e-Donor zu berücksichtigen ist. Unter

Beachtung, dass wir hier NO als 3e-Liganden einrechnen, ergeben sich 74 VE. Dies entspricht der tatsächlich beobachteten Molekülstruktur im Sinne der 18e-Regel; der NO-Ligand ist terminal an ein Fe-Zentrum gebunden.

$[\text{Ru}_3\text{Rh}_2(\text{CO})_{13}(\text{PEt}_3)(\text{PPh})]$:

Unklar ist aus der Formel, wie der PPh-Ligand koordiniert ist. Wir gehen vom üblichen Bindungsmodus der restlichen Liganden aus (außer PPh-Ligand) und errechnen zunächst eine VE-Zahl von 70 ($24 + 18 + 26 + 2$). Zur vorgegebenen VE-Zahl von 74 ergibt sich eine Differenz von 4e. Daraus ersehen wir, dass der Phosphaniden-Ligand als 4e-Ligand zu betrachten ist, d.h., er könnte also μ_3 - oder μ_4 - gebunden sein. Das klärt schließlich nur der Befund zur Molekülstruktur aus der Kristallstrukturanalyse: er ist als μ_4 -PPh-Ligand identifiziert worden (vgl. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 959). Als Besonderheit tritt noch ein verbrückender CO-Ligand zwischen den beiden Rh-Atomen auf. An einem Rh sitzt zudem der tertiäre Phosphanligand. Eine übersichtlichere Formel wäre wohl eher gegeben in $[\text{Ru}_3\text{Rh}_2(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{12}(\text{PEt}_3)]$. Beachten Sie auch an dieser Stelle, dass die Phosphaniden-Liganden, ob im μ_3 - oder μ_4 -Modus, stets mit 4e eingerechnet werden. Im Cluster befinden sich zwei Rh-Atome (16e-Regel), es hätte evtl. nicht verwundert, wenn beim Zählen der VE weniger als 18e pro Metallatom resultiert hätten.

$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh})_2]$ (62 VE; beachten: Cluster ist „elektronenarm“, es fehlen 2e an der tatsächlich beobachteten Struktur, die streng genommen nicht mehr der Definition für einen Metallcluster entspricht):

Ohne die beiden Phosphaniden-Liganden zählen wir zunächst 54 VE ($32 + 22$), somit fehlen noch 8e an der vorgegebenen Zahl von 62 VE. Die Strukturanalyse ergab ein Fe_4 -Viereck mit zwei μ_4 -PPh-Liganden (oberhalb und unterhalb der Fe_4 -Ebene). Es liegt allerdings keine „Butterfly-Struktur“ (mit 5 M-M-Bindungen) vor, der die 62 VE im Sinne der 18e-Regel genügen würden. Da nur 4 M-M-Bindungen gefunden wurden, sollte die Verbindung 64 VE (nach IUPAC streng genommen kein Cluster) aufweisen. Das Metallgerüst als doch als „elektronenarm“ anzusehen, da es keine Indizien für eine Fe-Fe-Doppelbindung gibt.

[Ru₅(CO)₁₃(CCPh)(PPh₂)], (gegebene VE-Zahl 74):

Völlig unklar aus der Formel ist, wie der CCPh-Ligand gebunden ist. Beim PPh₂-Liganden erahnen wir, dass hier ein verbrückender Phosphanido-Ligand vorliegen könnte. Beachten Sie aber, dass PR₂-Liganden auch im terminalen Modus (also *nicht* verbrückend) auftreten können! Dabei werden sie jedoch wie einzähnige, einfach negativ geladene Liganden behandelt (vgl. z.B. Chlorido-Ligand).

Wir gehen vom üblichen Bindungsmodus der Carbonyl-Liganden aus und errechnen zunächst eine VE-Zahl von 66 (40 + 26). Zur vorgegebenen VE-Zahl von 74 ergibt sich eine Differenz von 8e. Der PPh₂-Ligand wird in größeren Clustern doch eher als μ₂-PR₂, also verbrückend (3e) gefunden. Gehen wir von diesem Umstand aus, so bleiben für den CCPh-Liganden noch 5e. Sie sollten erkennen, dass es sich um ein „Acetylid“ handelt, also streng genommen C≡CPh⁻. Wäre dieser Ligand nur über das unsubstituierte C-Atom gebunden, sollte der Ligand (neutrale Zählweise) mit nur einem Elektron in die Rechnung eingehen, es fehlen dann immer noch 4e. Bedenken Sie nun, dass auch noch π-Bindungen doniert werden können, und hier offensichtlich beide gleichzeitig. Somit handelt es sich tatsächlich um einen 5e-Liganden. Es kommt noch hinzu, dass das einzelne C-Atom in einem μ₄-Modus auf einem Ru₄-Viereck bindet (5-Zentren-Bindung). Die Autoren (vgl. *Organometallics* **1983**, 2, 1194) benutzen die Formel [Ru₅(CO)₁₃(μ₄-η²-C≡CPh)(μ-PPh₂)], die der Situation eher gerecht wird, aber leider immer noch Fragen offen lässt.