

## Vorlesung: Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle / Teil I

### Empfohlene Literatur

#### Lehrbücher:

- C. Elschenbroich, A. Salzer, „Organometallchemie“, Teubner-Verlag, Stuttgart
- C. Houscroft, A. G. Sharpe, „Anorganische Chemie“ (Pearson), deutsche Ausgabe, 2006.
- E. Riedel (Hrsg.) „Moderne Anorganische Chemie“, 3. Auflage (de Gruyter) 2007.

#### Monographien:

- *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos (eds.), Elsevier, Amsterdam, **2007**.

### 1. Metallorganische Verbindungen/Klassifizierung

**Allgemeines:** Wir betrachten Verbindungen, die eine oder mehrere direkte Element-Kohlenstoff-Bindungen aufweisen. Dabei gibt es verschiedene Bindungstypen ( $\sigma$ -,  $\pi$ -Bindungen, z.B. Alkene, Alkine, Aromaten). Bei den sogenannten „MOF“ (metallorganic frameworks) handelt es sich nicht um metallorganische Verbindungen im Sinne der Definition, da die Donoratome zu den Zentralatomen keine C-Atome sind. Die Stabilität der Organylkomplexe ist von der d-Elektronenkonfiguration des Zentralatoms und von den Coliganden abhängig. Meist ist die 18e-Regel erfüllt; die Liganden sind eher Starkfeldliganden, und die Zentralatome liegen in formal niedrigen Oxidationsstufen vor. Für viele Komplexe mit  $d^8$ -Zentralatomen gilt häufig die 16e-Regel, und zudem gibt es auch Komplexe, die nur 14 VE aufweisen.

### Elementorganyle

#### a) Ionischer Bindungstyp

Wichtige Beispiele hierfür sind Na- bzw. Li-acetylid oder Na-cyclopentadienid.

#### b) Kovalenter Bindungstyp

Hier sind elektropositive Elemente der Gruppen 13 bis 16 beteiligt.

Beispiele:  $R_3B$ ,  $R_2SnCl_2$ , Phosphonsäuren und (-ester), Phosphane usw.

Quecksilberorganyle ( $HgPh_2$ ), Organyle von  $Zn^{II}$  und  $Cd^{II}$ .

### c) Verbindungen mit Elektronenmangel

Lithium-, Beryllium- und Aluminiumorganyle, z.B.:

$(\text{LiMe})_4$ ,  $(\text{BeMe}_2)_n$ ,  $\text{Al}_2\text{Me}_6$ .

### d) Übergangsmetallorganyle

Die Organylkomplexe erfüllen in ihrer Zusammensetzung häufig die 18e-Regel.

1968 (F. A. Cotton): Einführung des Begriffes der Haptizität ( $\eta$ ); sie gibt an, wie viele C-Atome an ein Übergangsmetall-Zentralatom binden.

Beispiel:  $\eta$ - (entspricht auch  $\eta^1$ ), „monohapto“

Kohlenstoffatom eines Alkyliganden ( $\text{sp}^3$ -hybridisiert)

z.B.:  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{I}(\text{PR}_3)_2]$  ( $d^8$ , 16e-Regel)

Beispiel:  $\eta^2$ - „dihapto“

Kohlenstoffatom eines Alkenliganden ( $\text{sp}^2$ -hybridisiert), Olefinkomplexe

z.B.: Zeise-Salz, *coe* (*cis*-Cycloocten) oder auch monodentat gebundenes 1.5-cod

$[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ ;  $[\{\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ ,  $[\{\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)_2\}_2]$  (M = Rh, Ir).

Auch  $\text{C}_{60}$  als (elektronenarmes) Olefin kann als  $\eta^2$ -Ligand fungieren (nicht aromatisch!). Beispiele:  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_{60})]$  oder  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_{60})]$ .

Beispiel:  $\eta^3$ - „trihapto“: Allyligand,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ,  $\bullet\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$

$\eta\text{-C}_3\text{H}_5$ :  $\sigma$ -gebunden,  $\text{L}_n \text{M-CH}_2\text{-CH=CH}_2$

$\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5$ :  $\pi$ -gebunden,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\bullet$  (nur über olefinische C-C-Bindung!)

$\eta, \eta^2\text{-C}_3\text{H}_5$ :  $\sigma$ - und  $\pi$ -gebunden (Kombination von Alkyl- und Olefinkomplex)

$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ : symmetrische Bindung über das komplette Allylsystem (anionischer Ligand!)

Bsp.:  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ , Pd(II)-Komplex, 16e-Regel

Beispiel:  $\eta^4$ - „tetrahapto“

$\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$ : 1.5-Cyclooctadien (1.5-cod), Butadien, Cyclohexadien; 1.3-cod

$[\{M(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-cod})\}_2]$  (M = Rh, Ir); seltener: Cyclobutadienyl- (Dianion!)

$[\text{Ni}(\eta^4\text{-cod})_2]$  (tetraedrisch, analog zum Nickeltetracarbonyl).

Beispiel:  $\eta^5$  „pentahapto“

Cyclopentadienyl-, Cp,  $\text{C}_5\text{H}_5$ , Pentamethylcyclopentadienyl,  $\text{C}_5\text{Me}_5$  (Cp\*)

z.B. Ferrocen,  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ ;  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_3]$ ;  $[\{M(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_3\}_2]$  (M = Cr, Mo, W).

Beispiel:  $\eta^6$  „hexahapto“

Benzol oder andere Aromaten

Bis(benzol)chrom(0):  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ , oder Cycloheptatrien,  $\text{C}_7\text{H}_8$  (bzw.  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , Tropylium, Cycloheptatrienyl-Kation).

Beispiel:  $\eta^8$  „octahapto“

1,3,5,7-Cyclooctatetraen, cot (Antiaromat) hier „wannenförmig“; kann aber auch als planarer Ligand  $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$  koordinieren.

Cot aber auch  $\eta^2$  oder  $\eta^4$  bzw.  $\eta^6$

bzw.  $\eta^3$  oder  $\eta^5$  in Mehrkernkomplexen, z.B. in  $[\text{Ni}_2(\text{cot})_2]$ .

### **Vielfalt beim Cyclopentadienyl- (Cyclopentadien)- Liganden:**

von  $\eta^1$  bis  $\eta^5$  alles möglich:

$\eta^1$  anionisch, als „Alkyl“

$\eta^2$  als Neutralligand, cpH („Olefin-Komplex“)

$\eta^3$  anionisch, als „Allyl“

$\eta^4$  als Neutralligand, cpH („Diolen-Komplex“)

$\eta^5$  anionisch, als „Cyclopentadienyl“.

Beispiel:  $[\text{Mo}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})]$

## **2. Metallorganische Verbindungen: Elektronenzählkonventionen zur 18e-Regel**

### **Ionische und Kovalente Zählkonvention**

Beide Zählweisen sind zu verwenden, aber **konsequent** anwenden und nicht „vermischen“!

Beispiel:  $[\text{FecpCl}(\text{CO})_2]$

*Ionische (Elektronenpaar)-Zählweise:*

Auf ionische Liganden achten!

Aus  $\text{Cl}^-$  und  $\text{cp}^-$  folgt Fe(II)-Komplex

→  $6 (\text{Fe}) + 6 (\text{cp}^-) + 2 (\text{Cl}^-) + 4 (2 \times \text{CO}) = 18 \text{ VE}$ .

*Kovalente (Neutralligand)-Zählweise:*

Alle Liganden neutral ansehen!

Aus  $\text{Cl}\cdot$  und  $\text{cp}\cdot$  folgt Fe(0)-Komplex

→  $8 (\text{Fe}) + 5 (\text{cp}) + 1 (\text{Cl}) + 4 (2 \times \text{CO}) = 18 \text{ VE}$ .

*Elektronenzählen am Beispiel  $[\text{Mo}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})]$*

*Ionische (Elektronenpaar)-Zählweise:*

Da alle drei  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden als *einfach negativ geladen* angesehen werden, handelt es sich hier formal um einen Mo(III)-Komplex. Beachten Sie, dass es sich beim NO-Liganden um einen redoxaktiven („nicht-unschuldigen“) Liganden handelt; die IUPAC schlägt vor, den NO-Liganden zunächst formal als  $3e^-$  (Neutral)-Liganden zu betrachten.

Mo(III)-Komplex bedeutet hier nun  $d^3$ :

→  $3 (\text{Mo}) + 2 (\text{cp, alkyl}) + 4 (\text{cp, allyl}) + 6 (\text{cp, aromatisch}) + 3 (\text{NO}) = 18 \text{ VE}$ .

Es handelt sich allerdings nach der Strukturanalyse um einen fast linear gebundenen  $\text{NO}^+$ -Liganden, sodass eher ein Mo(II)-Komplex zu diskutieren ist, da das ungepaarte Elektron vom NO das Zentralatom um eine Stufe reduziert.

*Kovalente (Neutralligand)-Zählweise:*

Alle Liganden neutral ansehen!

Aus  $\text{Cl}\cdot$  und  $\text{cp}\cdot$  ergibt sich formal ein Mo(0)-Komplex:

→  $6 (\text{Mo}) + 1 (\text{cp, alkyl}) + 3 (\text{cp, allyl}) + 5 (\text{cp, aromatisch}) + 3 (\text{NO}) = 18 \text{ VE}$ .

*Elektronenzählen in Mehrkernkomplexen*

z.B.  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-PR}_2)_2(\text{CO})_6]$ , R = alle Reste (außer *t*Bu) in beiden Diorganophosphanido-Liganden gleichzeitig; *praktisch* gibt es für R = *t*Bu nur  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-PtBu}_2)_2(\text{CO})_5]$ .

Bei der ionischen Zählweise wird von einem Fe(I)-Komplex ausgegangen, d.h., die  $\mu\text{-PR}_2$ -Liganden (jeweils einfach negativ geladen) werden als  $4e^-$ -Donoren angesehen.

*Ionische Zählweise:* Wir rechnen die VE für den gesamten Zweikernkomplex zusammen:  $14 (2 \text{ Fe}^I) + 8 (2 \mu\text{-PR}_2) + 12 (6 \text{ CO}) = 34 \text{ VE}$ .

Bei der *kovalenten Zählweise* wird von einem Fe(0)-Komplex ausgegangen, d.h., die  $\mu\text{-PR}_2$ -Liganden werden als 3e-Donoren eingerechnet:

$$16 (2 \text{ Fe}^0) + 6 (2 \mu\text{-PR}_2) + 12 (6 \text{ CO}) = 34 \text{ VE}.$$

Die 18e-Regel erfordert allerdings für einen Zweikernkomplex 36 VE (2 x 18). Wir gehen davon aus, dass die beiden „fehlenden“ Elektronen in die Metall-Metall-Bindung eingehen, sodass damit die 18e-Regel unter Einbezug der beiden Bindungselektronen erfüllt ist.

$[\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_6]$ : es handelt sich um die analoge Situation wie zuvor beschrieben.

z.B.  $[\text{Mo}_2\text{cp}_2(\text{CO})_6]$  (exakter geschrieben als  $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-cp})_2(\text{CO})_6]$ ):

Bei der ionischen Zählweise wird von einem Mo(I)-Komplex ausgegangen, d.h., die cp-Liganden (jeweils einfach negativ geladen) werden als 6e-Donoren eingerechnet.

Wir zählen die VE für den gesamten Zweikernkomplex zusammen:

$$10 (2 \text{ Mo}^I) + 12 (2 \text{ cp}^-) + 12 (6 \text{ CO}) = 34 \text{ VE}.$$

Bei der kovalenten Zählweise wird von einem Mo(0)-Komplex ausgegangen, d.h., die cp-Liganden werden als 5e-Donoren eingerechnet:

$$12 (2 \text{ Mo}^0) + 10 (2 \text{ cp}) + 12 (6 \text{ CO}) = 34 \text{ VE}.$$

Bezüglich der 18e-Regel unter Einbezug einer Mo-Mo-Bindung ergeben sich so insgesamt 36 VE. Die sogenannte „Magische Zahl“ ist aber 34.

*Vergleich der Zusammensetzung von homoleptischen Metallcarbonylen mit heteroleptischen Cyclopentadienyl-carbonylkomplexen*

5. Gruppe:



6. Gruppe:



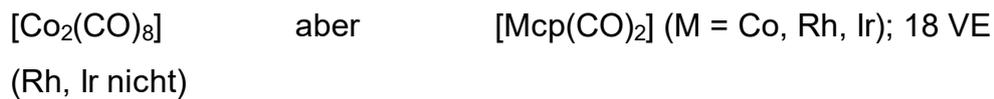
7. Gruppe:



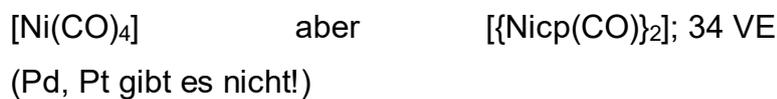
8. Gruppe:



9. Gruppe:



10. Gruppe:



### *Synthese von Cyclopentadienylcarbonylkomplexen*

Generell werden Metallcarbonyle mit Dicyclopentadien am Rückfluss erhitzt. Dabei wird das „dimere cpH“ (cpH liegt nur bei tiefen Temperaturen monomer vor, bei R.T. geht es schon eine Diels-Alder-Reaktion mit sich selbst zum Dicyclopentadien ein) zum Monomer „gecrackt“ und reagiert so mit dem entsprechenden Metallcarbonyl.

Bsp.:  $[Fe_2cp_2(CO)_4]$  (dunkelrote bis tiefviolette Kristalle)

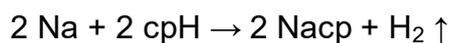


Bsp.:  $[M_2cp_2(CO)_6]$  (M = Mo, W, rote Kristalle)



Bsp.:  $[Cr_2cp_2(CO)_6]$  (grüne Kristalle)

Hier ist die obige Variante ungeeignet. In diesem Fall wird zunächst Nacp präpariert (z.B. aus cpH und Na in THF):



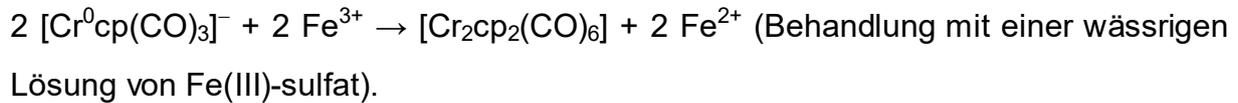
Danach wird mit dem Metallcarbonyl umgesetzt:



*Nomenklatur:* Tricarbonylcyclopentadienylchromat(0), bei Angabe der Oxidationszahl bzw. Tricarbonylcyclopentadienylchromat(1-), bei Angabe der Ionenladung!

Es handelt sich hier um *keinen* Redoxprozess (Ligandenaustausch).

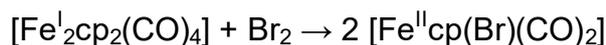
Die Chrom(0)-Verbindung wird anschließend durch  $\text{Fe}^{3+}$  zur dimeren Chrom(I)-Verbindung oxidiert:



An dieser Stelle wird klar, dass diese Komplexe sinnvollerweise als M(I)-Komplexe aufzufassen sind, was aber nicht davon abhalten soll, die VE nach der kovalenten Konvention abzuzählen.

Die Sichtweise bezüglich der Oxidationsstufe +I wird aber auch noch durch weitere Reaktionen dieser Komplexe gestützt.

*Oxidative Spaltung* der M-M-Bindung durch z.B. Halogene:



(in einem inerten Lösungsmittel wie z.B. Toluol).

*Reduktive Spaltung* der M-M-Bindung durch z.B. Alkalimetalle:



### *Metallocen-Komplexe*

18e-Regel erfüllt bei Ferrocen,  $[\text{Fe}^II(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$

Ferrocen erweist sich als sehr stabil gegenüber Oxidation. Elektrochemisch (oder mit speziellen Oxidationsmitteln) ist eine Oxidation zum Ferricinium-Ion,  $[\text{Fe}^III(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$  möglich. Das Kation weist für die Halbzellenreaktion ein Potential von  $E^0 = +0.33 \text{ V}$  auf und ist somit als gutes Oxidationsmittel nutzbar.

Ausnahmen:  $[\text{Co}^II(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  (19 VE);  $[\text{Ni}^II(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  (20 VE)

$[\text{V}^II(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  (15 VE);  $[\text{Cr}^II(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  (16 VE);  $[\text{Mn}^II(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  (17 VE);

$[\text{Ti}^II\text{Cp}_2(\text{CO})_2]$  (18 VE);  $[\text{Ti}^IV\text{Cp}_2\text{Cl}_2]$  (16 VE) u.a.

„14e-Regel“

$[\text{Au}^I(\text{CH}_3)(\text{PR}_3)]$  (z.B. aus  $[\text{Au}^I\text{Cl}(\text{PR}_3)]$  mit LiMe)

Bei Cu<sup>I</sup> und Ag<sup>I</sup> bilden die Komplexe [M<sup>I</sup>X(PR<sub>3</sub>)] (X = Cl, Br, I) oligomere Strukturen aus, häufig Tetramere, z.B. [{CuCl(PR<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>]. Hier liegen jedoch keine M-M-Bindungen vor, also keine Metallcluster nach der „strengen“ Definition (s.u.).

### Die 18e-Regel angewendet auf Metallcluster („Magische Zahlen“)

Häufig wird von einem Metallcluster gesprochen, wenn mindestens drei Metalle in einer Dreiecksfläche durch direkte M-M-Bindungen miteinander verbunden sind. D.h., [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] mit einer direkten M-M-Bindung zwischen den beiden Mn-Atomen wird nicht als Metallcluster aufgefasst. Ebenso ist eine Anordnung von drei Metallatomen M–M–M (linear oder gewinkelt) auch nicht als Metallcluster anzusehen. Ein Vierkernkomplex mit Bindungen „nur“ zwischen *zwei* benachbarten M-Atomen erfüllt auch nicht das Kriterium *dieser* Definition.

### Zweikernkomplexe mit direkten M-M-Bindungen:

Bsp. [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>]

Abzählen der Valenzelektronen ergibt 34 VE. Allerdings würde 2 x 18 nun 36 Elektronen ergeben. Die 18e-Regel ist erfüllt, wenn wir zusätzlich von einer Mn-Mn-Bindung (Zweizentren-Zweielektronen-Bindung) ausgehen.

- Welche Fragen ergeben sich, wenn weniger als 34 VE gezählt werden?

Bsp.: [{Fecp(μ-NO)}<sub>2</sub>] bzw. [Fe<sub>2</sub>cp<sub>2</sub>(μ-NO)<sub>2</sub>]

**Neutralzählweise:** (2 x 8) + (2 x 5) + (2 x 3) = 32 VE.

Die 18e-Regel ist erfüllt, wenn wir zusätzlich zur ersten Fe-Fe-Bindung nun eine weitere Fe-Fe-Bindung annehmen, d.h., insgesamt eine Fe-Fe-Doppelbindung. Da die Molekülstruktur der Verbindung bestimmt wurde, ist die Annahme einer Fe=Fe insofern sinnvoll, wenn man auf den gefundenen Fe-Fe-Abstand schaut (248 pm). Im Durchschnitt sind Fe-Fe-Einfachbindungen wesentlich länger (ca. 260 bis 280 pm). Ein Nachweis der angenommenen M-M-Doppelbindung ist jedoch allein aus Kristallstrukturdaten nicht möglich. Sollte es keinerlei Hinweise auf eine Doppelbindung geben, dann wird von elektronenarmen Verbindungen (*electron-poor*) gesprochen.

Bsp.: [{Mocp(CO)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] bzw. [Mo<sub>2</sub>cp<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>] (*Mo≡Mo*)

Neutralzählweise: (2 x 6) + (2 x 5) + (4 x 2) = 30 VE.

Die 18e-Regel ist erfüllt, wenn wir von einer **Dreifachbindung** zwischen den beiden Mo-Atomen ausgehen.

Bsp.:  $[\text{Cr}_2(\text{cp}^*)_2(\text{CO})_4]$ :  $d(\text{Cr}-\text{Cr}) = 2.276(2) \text{ \AA}$  (s. *Chem. Commun.* **1972**, 1333.).

### ***Dreikernkomplexe mit direkten M-M-Bindungen***

Bsp.:  $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$  (M = Fe, Ru, Os)

Das Abzählen der Valenzelektronen ergibt 48 VE. Allerdings würde  $3 \times 18$  nun 54 Elektronen ergeben. Die 18e-Regel ist erfüllt, wenn wir von drei direkten M-M-Bindungen (Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen) ausgehen (Metalldreieck).

Zu beachten ist, dass sich die Molekülstrukturen unterscheiden:

$[\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$  ( $C_{2v}$  vs.  $D_{3h}$ )

vs.  $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$  (M = Ru, Os; nur terminale CO).

Das Auftreten von zwei Carbonylbrücken hat aber hier *keinen* Einfluss auf die Elektronenzählweise bezüglich der CO-Liganden.

Metallcluster, die die erforderliche VE-Zahl für die 18e-Regel aufweisen, werden als „*elektronenpräzise*“ bezeichnet (*electron-precise*). Dies gilt aber auch genauso für die schon besprochenen Ein- und Zweikernkomplexe.

Bsp.:  $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$

Neutralzählweise:  $(3 \times 8) + (2 \times 1) + (10 \times 2) = 46 \text{ VE}$ .

Die 18e-Regel ist erfüllt, wenn wir zunächst von drei direkten M-M-Bindungen (Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen) ausgehen (Metalldreieck). Zusätzlich könnte eine Os-Os-Doppelbindung diskutiert werden. Die Doppelbindung wird über der Os-Os-Bindung angenommen, die von den beiden Hydridoliganden überbrückt wird. Die Molekülstruktur der Verbindung ist bekannt, und die experimentellen Befunde zeigen einen verkürzten Abstand zwischen diesen beiden Zentralatomen.

Es ist eine Vielzahl von  $\text{M}_3$ -Clustern bekannt, die noch weniger als 46 VE aufweisen. Hier bleibt die 18e-Regel durch die Annahme weiterer M-M-Doppelbindungen gültig (44 VE: zwei Doppelbindungen; 42 VE: drei Doppelbindungen).

**Diese Annahmen gelten aber nicht generell.** Befinden sich beispielsweise Metallatome der späten Übergangsmetalle im Cluster (z.B. Platinmetalle, 16e-Regel) werden sehr häufig kleinere VE-Zahlen gefunden.

- Welche Fragen ergeben sich, wenn mehr als 48 VE gezählt werden, z.B. 50 VE?

Im Sinne der 18e-Regel geht das Hinzufügen von 2 VE mit einem M-M-Bindungsbruch einher. D.h., es würde ein „geöffnetes“ Metalldreieck vorliegen. Das ist hier häufig auch der Fall (keine Metallcluster mehr im Sinne der Definition, s.o.).

Ein weiterer spezieller Fall soll für die Verbindung  $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-PR}_2)_3(\mu\text{-H})(\text{CS})(\text{CO})_5]$  besprochen werden. Abzählen der Valenzelektronen ergibt hier 50 VE.

**Neutralzählweise:**  $(3 \times 8) + (1 \times 4) + (3 \times 3) + (1 \times 1) + (1 \times 2) + (5 \times 2) = 50 \text{ VE}$ .

Die Bestimmung der Molekülstruktur ergab allerdings keine „geöffnete“ Struktur, sondern ein geschlossenes Metalldreieck mit drei sehr langen („aufgeweiteten“) Ru-Ru-Bindungen: 2.9987(6), 3.0506(6) und 3.264(10) Å. (Erklärung dafür: beginnende Besetzung von antibindenden MO, was eine Aufweitung aller M-M-Bindungen zur Folge hat.) Wenn wir an der Betrachtungsweise von drei M-M-Bindungen festhalten, so ist hier von „*elektronenreichen*“ Clustern (*electron-rich*) die Rede.

(vgl. Literatur dazu: H.-C. Böttcher *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2657.)

Ein weiteres Beispiel hierzu ist der Metallcluster  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu\text{-PBU}^t_2)(\text{PBU}^t_2\text{H})(\text{CO})_6]$ .

Neutralzählweise:  $(3 \times 8) + (3 \times 3) + (1 \times 3) + (1 \times 2) + (6 \times 2) = 50 \text{ VE}$ .

Die Bestimmung der Molekülstruktur mittels Kristallstrukturanalyse ergab auch hier drei aufgeweitete Ru-Ru-Bindungen: 2.997(2), 3.016(2) und 2.835(2) Å.

(vgl. Literatur dazu: H.-C. Böttcher *et al.*, *Polyhedron* **1997**, 16, 3253.)

Wenn die Rede von *elektronenreich* ist, stellt sich nicht dann auch die Frage nach Metallclustern, die eventuell als *elektronenarm* anzusehen sind? Auch solche Fälle sind bekannt.

Bsp.:  $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})(\mu\text{-PBU}^t_2)_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-dppm})]$  (dppm =  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ).

Das Abzählen der Valenzelektronen ergibt hier 46 VE.

Neutralzählweise:  $(3 \times 8) + (1 \times 1) + (1 \times 1) + (2 \times 3) + (1 \times 2) + (4 \times 2) + (1 \times 4) = 46 \text{ VE}$ .

(vgl. Literatur dazu: H.-C. Böttcher *et al.*, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 15.)

Weiter oben hatten wir im Sinne der 18e-Regel die Frage nach M-M-Doppelbindungen gestellt. Bei Betrachtung der drei Ru-Ru-Abstände ist dies im

letzteren Fall mit Sicherheit auszuschließen. Die Bestimmung der Molekülstruktur mittels Kristallstrukturanalyse ergab hier überraschenderweise die folgenden drei Ru-Ru-Bindungsabstände: 3.1592(4), 2.8933(4) und 2.7295(4) Å. Die beiden zuerst genannten Bindungen erscheinen eher recht lang! Die 18e-Regel ist hier einfach nicht erfüllt. Aus offensichtlich sterischen Gründen („bulky  $\mu$ -PBU<sub>2</sub><sup>t</sup> groups“) ist der Cluster mit seinen 46 VE wohl eher als *elektronenarm* anzusehen. Die Verbindung addiert keinen weiteren CO-Liganden (selbst unter drastischen Bedingungen nicht, z.B. Anwendung von hohem CO-Druck im Autoklav).

**Einbauen:** inzwischen auch  $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})(\mu\text{-PBU}_2^t)_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-dppa})]$  (dppa = Ph<sub>2</sub>PN(H)PPh<sub>2</sub>). (neueste Literatur; Reaktion mit NO möglich).

### **Vierkernkomplexe mit direkten M-M-Bindungen**

Prinzipiell gibt es bei Vierkern-Clusterverbindungen *zwei* Möglichkeiten der Polyederanordnung: Tetraeder (häufig) bzw. „butterfly“. Eine zusätzliche Möglichkeit ist die rechteckige Anordnung von vier Metallatomen (mit nur vier M-M-Bindungen); hier stoßen wir aber wieder auf das „Problem“, dass diese Anordnung nicht der Clusterdefinition im „strengen“ Sinne entspricht.

Bsp.:  $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}]$  (M = Co, Rh, Ir)

Das Abzählen der Valenzelektronen ergibt 60 VE; allerdings würde  $(4 \times 18) = 72$  Elektronen ergeben. Die 18e-Regel ist erfüllt, wenn wir von sechs direkten M-M-Bindungen (Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen) ausgehen (Metalltetraeder). Somit ziehen wir  $(6 \times 2) = 12$  Elektronen von 72 ab und gelangen zur „magischen“ Zahl 60. Zu beachten ist auch in diesem Fall wieder, dass sich die Molekülstrukturen im Festkörper unterscheiden:

$[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9]$  vs.  $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}]$  (M = Rh, Ir; nur terminale CO).

Das Auftreten von Carbonylbrücken hat auch hier keinen Einfluss auf die Elektronenzählweise für die CO-Liganden (s.o.).

Ein elektronenpräziser vierkerniger Metallcluster mit nachgewiesener tetraedrischer Gerüstanordnung weist somit 60 VE auf.

Im strengen Sinne der Clusterdefinition ist noch eine weitere Anordnung der vier Metallatomen möglich: die „butterfly“-Struktur mit nur 5 M-M-Bindungen. Hierbei errechnet sich die „magische“ Zahl zu 62 VE  $(72 - 10)$ .

Bsp.:  $[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$   $(4 \times 7) + (16 \times 2) + 2e = 62 \text{ VE}$ .

Bsp.:  $[\text{Ru}_3\text{Rh}(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-PBU}_2^t)_2(\text{CO})_7(\text{PBU}_2^t\text{H})]$ :

Das Abzählen der Valenzelektronen ergibt 62 VE.

Neutralzählweise:  $(3 \times 8) + (1 \times 9) + (1 \times 1) + (2 \times 3) + (2 \times 3) + (7 \times 2) + (1 \times 2) = 62$  VE. Die M-M-Abstände im Molekül wurden alle im Bereich von 2.953(1) bis 3.231(1) Å gefunden, sodass von 5 M-M-Bindungen ausgegangen werden kann.

(vgl. Literatur dazu: H.-C. Böttcher *et al.*, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 534, 43.)

Ein Abzählen der VE zu 64 entspricht im Sinne der 18e-Regel einer „geöffneten“ Clusterstruktur („Scharnierbindung“ geöffnet). Da hier keine drei Metalle im Dreieck über direkte Bindungen miteinander verbunden sind, handelt es sich nicht um einen Metallcluster im strengen Sinne der Definition.

Bsp.:  $[\text{Os}_4(\text{CO})_{16}]$

Das Abzählen der Valenzelektronen ergibt 64 VE.

Neutralzählweise:  $(4 \times 8) + (16 \times 2) = 64 \text{ VE}$ . Die Kristallstrukturanalyse ergab eine quadratische Anordnung mit vier M-M-Bindungen entlang der vier Kanten.

### **Elektronenreiche Cluster („butterfly“ mit 64 VE)**

Bsp.:  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}(\mu\text{-PR}_2)_2]$  (J. F. Corrigan *et al.*, *Organometallics* **1994**, 13, 3572.)

$(4 \times 8) + (13 \times 2) + 2 \times 3 = 64$  (s. **Strukturbilder**).

### **Fünfkernkomplexe mit direkten M-M-Bindungen**

Prinzipiell gibt es bei Fünfkern-Clusterverbindungen zunächst zwei Möglichkeiten der Polyederanordnung: *Trigonal-bipyramidal* (häufig) bzw. *quadratisch-pyramidal*. Es wären noch weitere Fälle zu diskutieren, die aber seltener sind.

Ein Metallcluster mit tby-Struktur erfordert im Sinne der 18e-Regel als „magische“ Zahl 72 VE ( $5 \times 18 = 90$ ; Abziehen sind die 18e in den 9 direkten M-M-Bindungen).

Bsp.:  $[\text{Co}_3\text{RuAu}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)]$

Das Abzählen der Valenzelektronen ergibt 72 VE.

Neutralzählweise:  $(3 \times 9) + (1 \times 8) + (1 \times 11) + (12 \times 2) + (1 \times 2) = 72 \text{ VE}$ . Die Kristallstrukturanalyse ergab eine *trigonal-bipyramidale* Anordnung mit neun M-M-Bindungen als Molekülstruktur.

(Bei heteronuklearen Metallclustern, die u.a. Gold enthalten, trifft die 18e-Regel häufig nicht zu, s. weiter unten, Isolobalkonzept).

Ein Metallcluster mit *quadratisch-pyramidaler* Struktur erfordert im Sinne der 18e-Regel als „magische“ Zahl 74 VE ( $5 \times 18 = 90$ ; abzüglich der 16e in den 8 direkten M-M-Bindungen).

Bsp.:  $[\text{Ru}_5(\mu_4\text{-PR})(\text{CO})_{15}]$  oder  $[\text{Ru}_5(\mu_4\text{-C})(\text{CO})_{15}]$

Das Abzählen der Valenzelektronen ergibt 74 VE.

Neutralzählweise (beide):  $(5 \times 8) + (1 \times 4) + (15 \times 2) = 74$  VE. Die Kristallstrukturanalyse ergab eine Molekülstruktur mit quadratisch-pyramidaler Anordnung mit acht M-M-Bindungen.

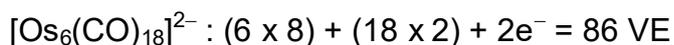
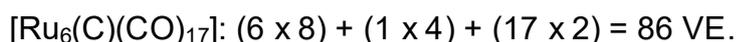
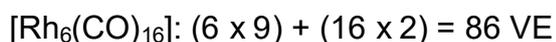
Beachten:  $\mu_4\text{-PR}^{2-}$  (Phosphiniden-Ligand): ionisch, 6e; neutral 4e)

### **Sechskernkomplexe mit direkten M-M-Bindungen**

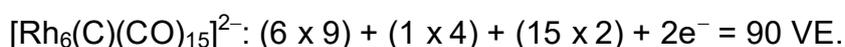
Bei Sechskern-Clusterverbindungen wird sehr häufig eine oktaedrische Polyederanordnung gefunden. Es wären noch weitere Fälle zu diskutieren, die aber nicht intensiver betrachtet werden sollen, z.B. trigonal-prismatische Anordnung der 6 Metallatome (90 VE).

Ein Metallcluster mit einer oktaedrischen Struktur erfordert entsprechend der 18e-Regel als „magische“ Zahl 84 VE ( $6 \times 18 = 108$ ; abzüglich der 24e in den 12 direkten M-M-Bindungen). Allerdings wird die VE-Zahl von 84 bei den meisten oktaedrisch angeordneten Metallclustern *extrem* selten gefunden, und hier zeigen sich nun offensichtlich die Grenzen der 18e-Regel auf!

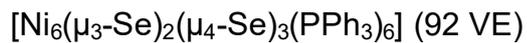
Beispiele für Metallcluster mit 86 VE:



Ein eher seltenes Beispiel für 90 VE (trigonales Prisma):



Zudem werden auch hier wieder Ausnahmen von der 18e-Regel angetroffen:



(60 + 8 + 12 + 12 = 92 VE).

Spätestens an diesem Punkt stoßen wir auf die Grenzen des Elektronenzählformalismus der 18e-Regel: Die *überwiegende* Mehrzahl der bekannten **oktaedrischen**  $\text{M}_6$ -Cluster weist 86 VE auf. Eine Methode zur besseren Beschreibung der VE-Zahlen bei größeren Metallclustern ist durch die WADE-Regeln (angewendet auf Metallcluster) gegeben.

### WADE-Regeln angewendet auf Übergangsmetallcluster-Verbindungen

Wir betrachten *closo*-, *nido*- und *arachno*-Strukturen eines  $n$ -eckigen Basispolyeders, wobei  $n$  die Anzahl der Ecken des Basispolyeders darstellt, d.h.,  $n$  ist nicht in jedem Fall mit der Anzahl der Metallatome gleichzusetzen.

Diese Strukturen erfordern stets  $(n + 1)$  Gerüstelektronenpaare:

$S = n + 1$  ( $S$  = Anzahl der Gerüstelektronenpaare, GEP).

Zusätzlich zu den Gerüstelektronen werden jedem Metallatom 12 Nichtgerüstelektronen zur Besetzung energetisch niedrigliegender M-L-Orbitale ( $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen) zugeordnet. Somit ergeben sich für die Strukturen folgende Rechenformeln, **z.B. für das Basispolyeder mit  $n = 6$** :

$$\begin{array}{l} \textit{closo}: 12n + 2(n + 1) \text{ VE} = 86 \text{ VE} \quad (\text{eben nicht } 84 \text{ VE wie nach } 18\text{e-Regel!}) \\ (72) \quad + \quad (14) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \textit{nido}: 12(n - 1) + 2(n + 1) \text{ VE} = 74 \text{ VE} \quad (\text{bei } 18\text{e-Regel nur der quadratisch-} \\ (60) \quad + \quad (14) \quad \quad \quad \text{pyramidal. Anordnung entsprechend}) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \textit{arachno}: 12(n - 2) + 2(n + 1) \text{ VE} = 62 \text{ VE} \quad (\text{bei } 18\text{e-Regel nur für „butterfly“}) \\ (48) \quad + \quad (14) \end{array}$$

In der Praxis ist es zur Ermittlung von  $S$  vorteilhaft, von der Gesamtvalenzelektronenzahl für jedes Metallatom 12 Elektronen abzuziehen. Die Anzahl der Ecken des Basispolyeders ist somit  $(S + 1)$ . Ist dann die Metallatomzahl kleiner als  $n$ , sollte somit eine *nido*-, *arachno*- oder *hypho*-Struktur vorliegen.

Bsp.:  $[\text{Ru}_5(\text{C})(\text{CO})_{15}]$  (74 VE) *nido*-Oktaeder

Den 5 Metallatomen werden 60 VE zugeordnet, so verbleiben 14e für die GEP. Somit ergibt sich  $S = 7$ , daraus folgt, dass  $n = 6$  ist und somit: Basispolyeder ist Oktaeder.

(Die 18e-Regel ist hier aber auch gültig, da die Struktur einer quadratischen Pyramide vorliegt, die auch 74 VE erfordern würde.)

Bsp.:  $[\text{Fe}_4(\text{C})(\text{H})(\text{CO})_{12}]^-$  (62 VE) *arachno*-Oktaeder

Den 4 Metallatomen werden 48 VE zugeordnet, es verbleiben wieder 14e für die GEP. Somit ergibt sich auch in diesem Fall  $S = 7$ . Daraus folgt, dass  $n = 6$  ist und somit: Basispolyeder ist auch hier Oktaeder.

(Die 18e-Regel ist auch gültig, da hier eine „butterfly“-Struktur vorliegt, die auch 62 VE erfordern würde.)

Es sind vereinfachte Formeln anwendbar, **wenn  $n$  der Anzahl der Metallatome des vorliegenden Polyeders entspricht:**

*closo*:  $(14n + 2)$  VE = 86 VE

*nido*:  $(14n + 4)$  VE = 74 VE

*arachno*:  $(14n + 6)$  VE = 62 VE.

### **Verkappungsprinzip:**

Grundsätzlich verändert ein zusätzliches M-Atom auf einer **Dreiecksfläche** (in Form eines Fragmentes  $\mu_3\text{-ML}_n$ ) nicht den Wert  $S$  ( $S$  = Anzahl der Gerüstelektronenpaare, GEP). Das zusätzliche M-Atom benötigt ebenfalls  $12e$ , d.h., die Gesamtvalenzelektronenzahl berechnet sich bei  $m$ -verkappenden M-Atomen wie folgt:

$$12(n + m) + 2(n + 1) \text{ VE}$$

Bsp.: einfach verkappter Oktaeder

$$n = 6, m = 1$$

$$12(6 + 1) + 2(6 + 1) = 98 \text{ VE}$$

z.B.  $[\text{Os}_7(\text{CO})_{21}]$  monocapped octahedron (*hypercloso*).

Bsp.: zweifach verkappter Oktaeder

$$n = 6, m = 2$$

$$12(6 + 2) + 2(6 + 1) = 110 \text{ VE}$$

z.B.  $[\text{Os}_8(\text{CO})_{22}]^{2-}$  bicapped octahedron (*superhypercloso*).

### **Bsp.: einfach verkappte Bipyramide**

$$n = 5, m = 1$$

$$12(5 + 1) + 2(5 + 1) = 84 \text{ VE}$$

$[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$ :  $(6 \times 8) + (18 \times 2) = 84 \text{ VE}$ .

Entsprechend der Isolobalanalogie kann ein  $d^x\text{-ML}_y$ -Fragment auch zu einem BH-Fragment in Beziehung gesetzt werden.

Beispielsweise gilt die Beziehung ( $\leftrightarrow$  soll einem „Isolobalpfil“ entsprechen):



Ein BH-Fragment ist somit zu einem  $\text{Os}(\text{CO})_3$ -Fragment isolobal, und so entspricht der oktaedrische Borancluster  $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$  ( $n = 6$ ) auch dem oktaedrischen Metallcluster  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$  (sind „isolobal“ zueinander).

## Metalloberflächen: Analogie zu Metallclusterstrukturen

(„Cluster-Oberflächen-Analogie“)

Metalloberflächen haben Bedeutung in Bezug auf viele heterogen-katalysierte Prozesse, bei denen die Bindung kleiner Moleküle an diese Oberflächen eine Rolle spielen (z.B. CO, NO, H<sub>2</sub> ungesättigte organische Substrate).

Die Forschung in der Metallcluster-Chemie wurde dadurch angetrieben, da diese diskreten Moleküle als geeignete Modelle für Ausschnitte von Metalloberflächen dienen könnten, an denen die katalytischen Prozesse ablaufen.

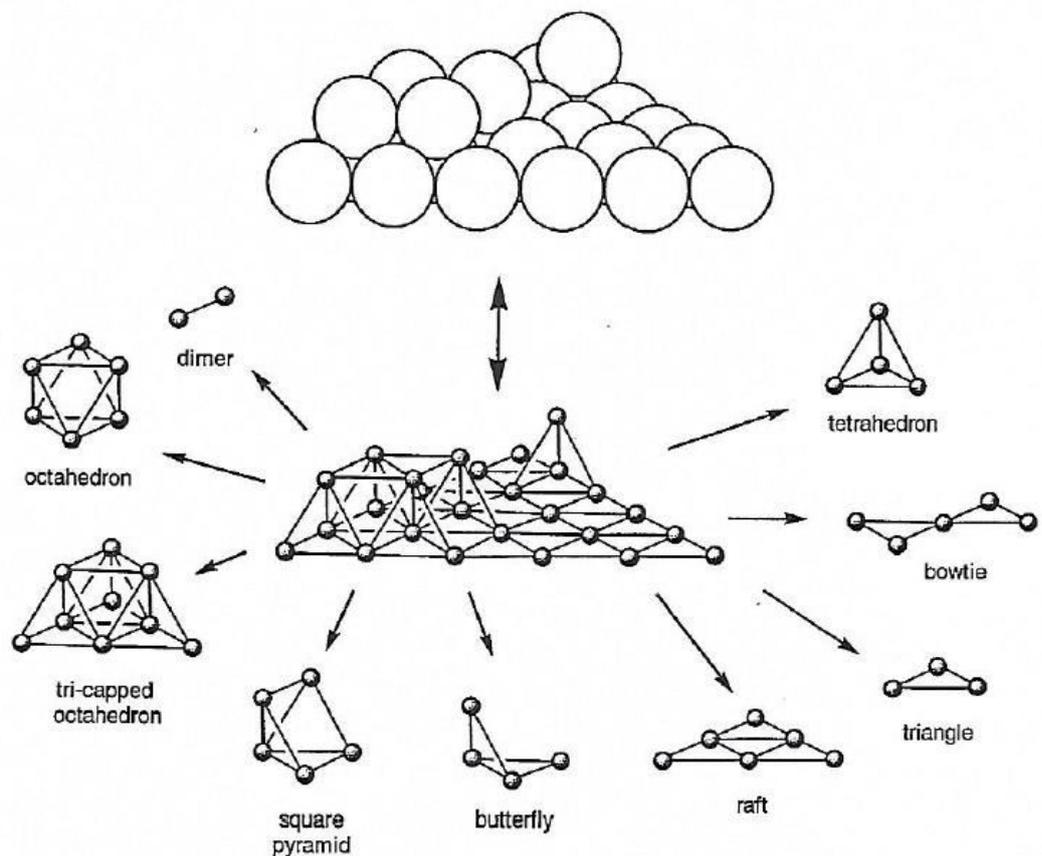


FIGURE 5.9 A COMPARISON OF A CLOSE-PACKED METAL SURFACE WITH SOME METAL CLUSTER FRAMEWORKS.

## **Isolobalanalogie (Isolobalkonzept, R. Hoffmann, 1982, Nobelpreis)**

Literaturempfehlungen:

R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725.

C. Elschenbroich, *Organometallchemie* (Teubner-Verlag, 6. Auflage) **2008**, S. 552–559.

*Moderne Anorganische Chemie* (Walter de Gruyter, „Riedel/Klapötke“), **2007**, S. 664–646.

Holleman/Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Walter de Gruyter), 1995, S. 1632–1637.

Beim Isolobalkonzept handelt es sich um Beziehungen zwischen den Grenzorbitalen organischer Gruppen („Fragmente“) und den Grenzorbitalen von Metall-Ligand-Fragmenten (in Organometallkomplexen, z.B. auch Organometallcluster).

Die Isolobalanalogie kann u.a. als Leitlinie zur Metallclustersynthese dienen (Synthesestrategie). Allerdings ist es keine Garantie („Synthsevorschrift“), da dieses Konzept lediglich auf Ähnlichkeiten in den Elektronenstrukturen basiert. D.h., Fragen zur kinetischen bzw. thermodynamischen Stabilität können meist nicht beantwortet oder vorhergesagt werden.

**Grundprinzip:** Zwei Fragmente sind als isolobal anzusehen, wenn:

die Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie und Gestalt ihrer Grenzorbitale, sowie die Anzahl der Elektronen in diesen *ähnlich* sind (nicht unbedingt *identisch*).

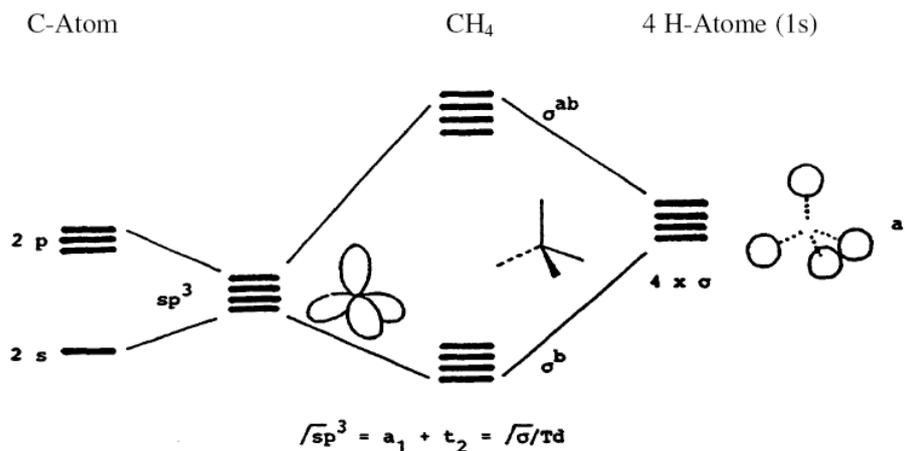
### **Ausgangspunkte der Ableitung:**

Zunächst werden die „kompletten“ Moleküle  $\text{CH}_4$  (8 VE) und  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  (18 VE) gegenübergestellt. Das gedankliche Entfernen eines H-Atoms (mit dem kovalenten Bindungselektronenpaar) im Methan einerseits - und das Entfernen eines Carbonylliganden im Chromhexacarbonyl andererseits - hinterlassen die Fragmente  $\text{CH}_3$  bzw.  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ . Beide Fragmente sind so nicht existent, sie stabilisieren sich durch Bindungsbildung. Dazu müssen sie jeweils ein ungepaartes Elektron in einem HOMO (s. Grenzorbitalbereich) aufweisen ( $\bullet\text{CH}_3$  und  $d^7\text{-ML}_5$  resultieren somit). Die Kombination der beiden „reinen“ organischen Fragmente miteinander ergibt das stabile Molekül  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  (Ethan). Die Kombination von zwei Fragmenten  $d^7\text{-ML}_5$

(z.B.  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ) ergibt die stabile bekannte Verbindung  $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$  (Dimangandecacarbonyl). Auch die Kombination des organischen Fragments  $\bullet\text{CH}_3$  mit dem metallorganischen Fragment  $\bullet\text{Mn}(\text{CO})_5$  ist als stabile Verbindung in Form des Alkylkomplexes  $[\text{H}_3\text{C}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$  bekannt und isolierbar.

### Ableitung des Konzeptes

Grenzzorbitalbereich für  $\text{CH}_4$  (Tetraeder):



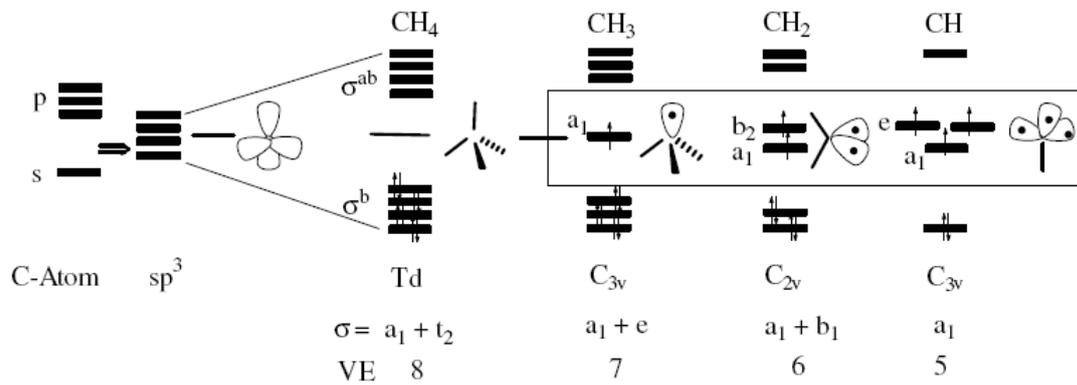
Wir vergleichen die Grenzzorbitalbereiche ausgehend vom tetraedrischen  $\text{CH}_4$  (8 VE) bzw. vom oktaedrischen  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  (18 VE) und leiten davon zunächst die Fragmente  $\text{CH}_3$  (7 VE),  $\text{CH}_2$  (6 VE) und  $\text{CH}$  (5 VE) bzw.  $d^7\text{-ML}_5$  (17 VE),  $d^8\text{-ML}_4$  (16 VE) und  $d^9\text{-ML}_3$  (15 VE) ab.

Ohne Elektronenbesetzung im Grenzzorbitalbereich ergibt sich zunächst das folgende Bild:

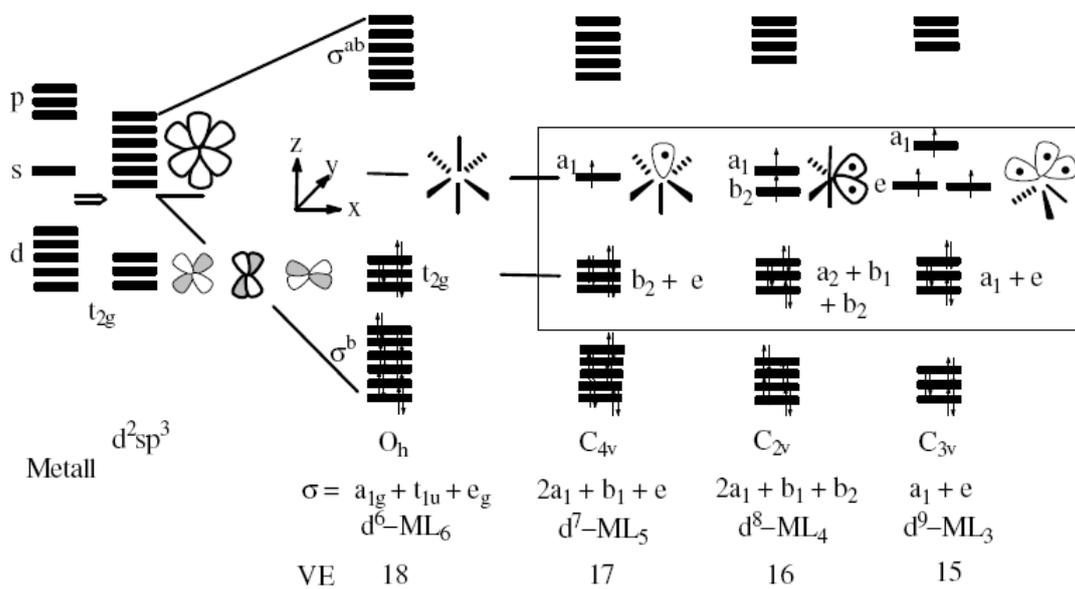


Für eine Bindungsbildung werden nun die Grenzorbitale mit jeweils einem Elektron besetzt:

### Grenzorbitale im Td-Fall (CH<sub>4</sub>)



### Grenzorbitale im Oh-Fall (ML<sub>6</sub>)



Isolobal heißt im Sinne von Orbitalbetrachtungen auch „gleichlappig“.

Wie oben erwähnt, ist also ein Fragment  $d^7\text{-ML}_5$  (z.B.  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ) isolobal zu  $\text{CH}_3$ .

Das Entfernen von 2 Carbonylliganden aus  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  hinterlässt ein Fragment  $\text{M}(\text{CO})_4$ . Isolobal wird dieses Fragment zu  $\text{CH}_2$  (Methylen), wenn es sich um ein Fragment von Typ  $d^8\text{-ML}_4$  (z.B.  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ) handelt. Die Kombination von zwei (Triplet-) Carbenen zu Ethen ist gut bekannt. Eine erste „Lücke“ ergibt sich nun schon hier: ein analoge metallorganische Verbindung  $[(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{Fe}(\text{CO})_4]$  existiert nicht in stabiler Form; sie wurde nur bei tiefen Temperaturen in Matrix postuliert. Eine stabile Verbindung resultiert erst bei „Addition“ eines weiteren CO-Liganden, indem  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  gebildet wird.

*Wie sieht es nun mit weiteren Kombinationen aus?*

Existent und nachgewiesen sind Carbenkomplexe vom Typ  $[\text{Fe}(=\text{CH}_2)(\text{CO})_4]$ . Die Kombination von drei Fragmenten ergibt  $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]$ , also  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ . Hier ergibt sich die strukturelle Besonderheit, dass das Trieisendodecacarbonyl im Festkörper als  $[\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$  vorliegt. Als „streng“ isolobal sind dagegen die beiden homologen Carbonyle  $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) anzusehen, da hier keine Carbonylverbrückung vorliegt. Isolobal ist in dieser Reihe auch noch der Ethylenkomplex  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  („Metallacyclopropan“) bzw. das „rein“ organische Molekül Cyclopropan. Auch der Komplex  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CH}_2)(\text{CO})_8]$  gehört in diese Reihe und ist als existent nachgewiesen.

Das Entfernen von 3 Carbonylliganden aus  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  hinterlässt ein Fragment  $\text{M}(\text{CO})_3$ . Isolobal wird dieses Fragment zu  $\text{CH}$  (Methylidin), wenn es sich um ein Fragment von Typ  $d^9\text{-ML}_3$  ( $\text{Co}(\text{CO})_3$ ) handelt. Die Kombination von zwei Methylidinen zu Ethin ist gut bekannt. Eine analoge metallorganische Verbindung  $[(\text{CO})_3\text{Co}\equiv\text{Co}(\text{CO})_3]$  existiert nicht in stabiler Form. Eine stabile Verbindung resultiert erst bei „Addition“ von zwei CO-Liganden, indem  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  gebildet wird.

*Wie sieht es hier mit weiteren Kombinationen aus?*

Ein Carbinkomplex der Formel  $[\text{Co}(\equiv\text{CH})(\text{CO})_3]$  existiert nicht. Wir werden aber nachfolgend sehen, dass die Beziehung gilt:

$d^9\text{-ML}_3$  ist isolobal zu  $d^7\text{-ML}_4$  und auch isolobal zu  $d^5\text{-ML}_5$ .

Carbinkomplexe vom Typ  $[\text{M}(\equiv\text{CR})(\text{cp})(\text{CO})_2]$  sind hier wieder gut bekannt.

## Übersicht zu Isolokalbeziehungen:

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

### Beispiele für Mehrkernkomplexe/Metalcluster

Reihe: CH<sub>3</sub> / d<sup>9</sup>-ML<sub>4</sub> / d<sup>7</sup>-ML<sub>5</sub> / d<sup>5</sup>-ML<sub>6</sub>

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> / [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] / [M<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] (M = Mn, Tc, Re) / [M<sub>2</sub>cp<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] (M = Cr, Mo, W).

[Co(CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>4</sub>] / [Mn(CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>5</sub>] / [M(CH<sub>3</sub>)cp(CO)<sub>3</sub>] (M = Cr, Mo, W).

Die Fragmente d<sup>3</sup>-ML<sub>7</sub> und d<sup>1</sup>-ML<sub>8</sub> haben praktisch keine Bedeutung, da solch hohe Koordinationszahlen an Zentralatomen in (Mehrkern)komplexen i.d.R. nicht erreicht werden.

Reihe: CH<sub>2</sub> / d<sup>10</sup>-ML<sub>2</sub> (eigentlich d<sup>10</sup>-ML<sub>3</sub>, aber s.o.) / d<sup>8</sup>-ML<sub>4</sub> / d<sup>6</sup>-ML<sub>5</sub>

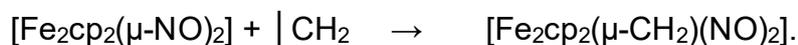
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> / [Fe<sub>2</sub>cp<sub>2</sub>(μ-NO)<sub>2</sub>] / [Rh<sub>2</sub>cp<sub>2</sub>(μ-CO)<sub>2</sub>] / [cpCo(μ-CO)<sub>2</sub>lrcp\*]

[Ru<sub>2</sub>(μ-PBu<sup>t</sup><sub>2</sub>)(μ-H)(μ-dppm)(CO)<sub>4</sub>]

(vgl. Literatur dazu: H.-C. Böttcher *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 586.)

Die Fragmente d<sup>4</sup>-ML<sub>6</sub> und d<sup>2</sup>-ML<sub>7</sub> haben praktisch keine Bedeutung, da solch hohe Koordinationszahlen an Zentralatomen in (Mehrkern)komplexen auch hier i.d.R. nicht erreicht werden.

Wir hatten weiter oben festgestellt, dass der zweikernige Komplex  $[\text{Fe}_2\text{cp}_2(\mu\text{-NO})_2]$  (bzw.  $[\{\text{Fecp}(\mu\text{-NO})\}_2]$ ) nur 32 VE aufweist und somit im Sinne der 18e-Regel mit einer Fe-Fe-Doppelbindung formuliert werden kann. Hier wird die Ähnlichkeit zum Ethen-Molekül offensichtlich. So wie sich beispielsweise das einfachste Carben „Methylen“ an C-C-Doppelbindungen addieren lässt (z.B. an Cyclohexen zu Norcaran), ist die Frage zu stellen, ob sich Methylen (bzw. weitere Carbene) auch an die Fe-Fe-Bindung an den zuvor erwähnten Nitrosylkomplex addieren lassen. Dies wurde praktisch realisiert (W. A. Herrmann, 1987), und die Molekülstruktur wurde durch Kristallstrukturanalyse bestätigt (Dimetallacyclopropan bzw. Methylen-verbrückter Komplex, Carbenkomplex):



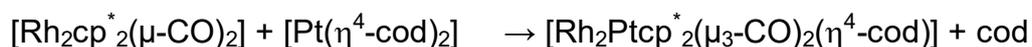
Zählen wir die VE im Produkt zusammen, so errechnen sich 34 VE. Der Komplex ist nun mit einer Fe-Fe-Einfachbindung zu diskutieren. Die gefundenen Fe-Fe-Abstände im Edukt und im Produkt stehen im Einklang mit dieser Annahme.

In diesem Zusammenhang wäre die Frage zu stellen, ob sich nun zum  $\text{CH}_2$  isolobale Fragmente an die Fe-Fe-Doppelbindung addieren lassen, um somit eine Synthese von dreikernigen Metallclustern zu realisieren. In diesem Fall konnte dies bis heute allerdings in der Praxis nicht realisiert werden (z.B.  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_5$  lassen sich nicht addieren).

Ein weiteres Ethen-analoges Molekül ist der Komplex  $[\text{Rh}_2\text{cp}^*_2(\mu\text{-CO})_2]$ . An diesen Komplex lassen sich Carbene erfolgreich addieren. Aber auch dem  $\text{CH}_2$  isolobale Fragmente wie z.B.  $\text{M}(\text{CO})_5$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ),  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  oder  $d^{10}\text{-ML}_2$ , wie z.B.  $\text{PtL}_2$  ( $\text{L}_2 = \eta^4\text{-cod}, 2 \times \text{PPh}_3$ ) gehen diese Addition ein.

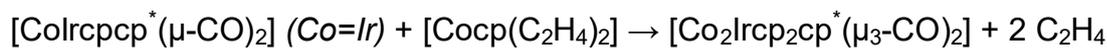


Trimetallacyclopropane (heteronukleare Dreikerncluster):



Aus der obigen Tabelle (Übersicht zu Isolobalbeziehungen) ist ersichtlich, dass unter Berücksichtigung der **16e-Regel** auch gilt, dass  $\text{CH}_2$  zu  $d^8\text{-ML}_3$  bzw.  $d^{10}\text{-ML}_2$  ist (also nicht nur streng  $d^8\text{-ML}_4$  bzw.  $d^{10}\text{-ML}_3$ ).

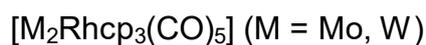
Beispiel (W. A. Hermann, 1985):



Der resultierende  $\text{Co}_2\text{Ir}$ -Cluster weist nach der Addition des  $d^8\text{-ML}_3$ -Fragmentes nur 46 VE auf. Durch die Addition ist nun keine elektronische „Sättigung“ (elektronenpräzise Zusammensetzung) erreicht worden; im Sinne der 18e-Regel sollte der Cluster nun auch nach der Addition des Metallfragmentes **formal** eine M-M-Doppelbindung aufweisen.

Wir hatten weiter oben festgestellt, dass der zweikernige Komplex  $[\text{Mo}_2\text{cp}_2(\text{CO})_4]$  30 VE aufweist und somit im Sinne der 18e-Regel formal mit einer Mo-Mo-Dreifachbindung formuliert werden könnte. Hier wird die Ähnlichkeit zum Ethin-Molekül offensichtlich. Die Isolobalbeziehung wird dabei ausgehend von  $d^9\text{-ML}_3$  über  $d^7\text{-ML}_4$  zu  $d^5\text{-ML}_5$  hergestellt ( $\text{M}^1\text{cp}(\text{CO})_2$ ;  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ).

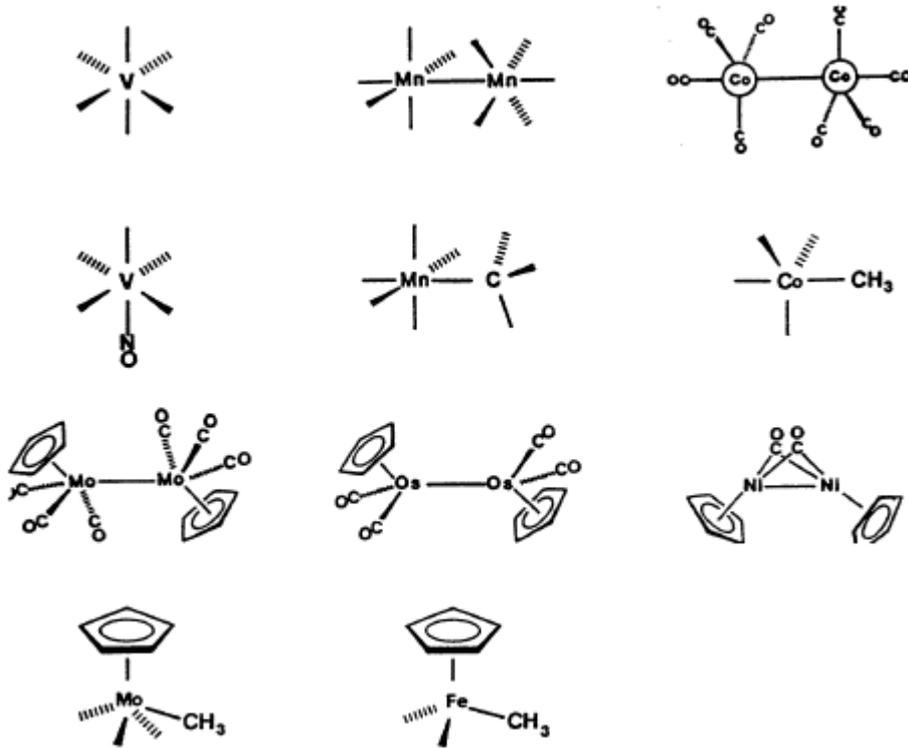
Weitere Bsp.:



Die Synthese erfolgt aus  $[\text{M}_2\text{cp}_2(\text{CO})_6]$  und  $[\text{Rhcp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  in THF unter Photobestrahlung; die Reaktion läuft vermutlich über die Bildung von  $[\text{M}_2\text{cp}_2(\text{CO})_4]$  ( $\text{M}\equiv\text{M}$ ); Addition eines Fragments „ $\text{Rhcp}(\text{CO})$ “ ( $d^8\text{-ML}_4$ , also ein Carbenanaloges). Aus Sicht der organischen Chemie kann es als Addition eines Carbens an Ethin aufgefasst werden. Der Metallcluster weist nach der Addition 46 VE auf, d.h. ist im Sinne der 18e-Regel mit einer M-M-Doppelbindung zu diskutieren.

(vgl. Literatur dazu: H.-C. Böttcher *et al.*, *Inorg. Chimica Acta* **1991**, 184, 27.)

## Metallorganische Analoge von Alkanen:



### Erläuterungen:

$[\bullet\text{V}(\text{CO})_6]$  entspricht der gedanklichen Verschiebung der Fragmente von  $d^7\text{-ML}_5$  zu  $d^5\text{-ML}_6$ . Es handelt sich aber hier um ein Radikal, 17 VE).

$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  ist eine Kombination von zwei Fragmenten  $d^7\text{-ML}_5$  (analog zu Ethan).

$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  ist eine Kombination von zwei Fragmenten  $d^9\text{-ML}_4$ . Hier ist zu beachten, dass das isolierte Metallcarbonyl im Festkörper mit zwei verbrückenden CO-Liganden vorliegt,  $[\text{Co}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6]$  ( $C_{2v}$ ) und lediglich in Lösung im Gleichgewicht die unverbrückte („streng isolobale“ Form,  $D_{3d}$ ) auftritt. Es gelang allerdings in jüngster Zeit (durch Co-Kristallisation mit  $\text{C}_{60}$ ) die unverbrückte Form ( $D_{3d}$ -Isomer) im Kristall nachzuweisen (vgl. T. Y. Garcia *et al.*, *Chem. Commun.* **2009**, 7143).

$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{NO})]$  gehört *nicht* in diese Reihe, es stellt eine 18VE-Spezies dar, ist somit bestenfalls isolobal zum  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .

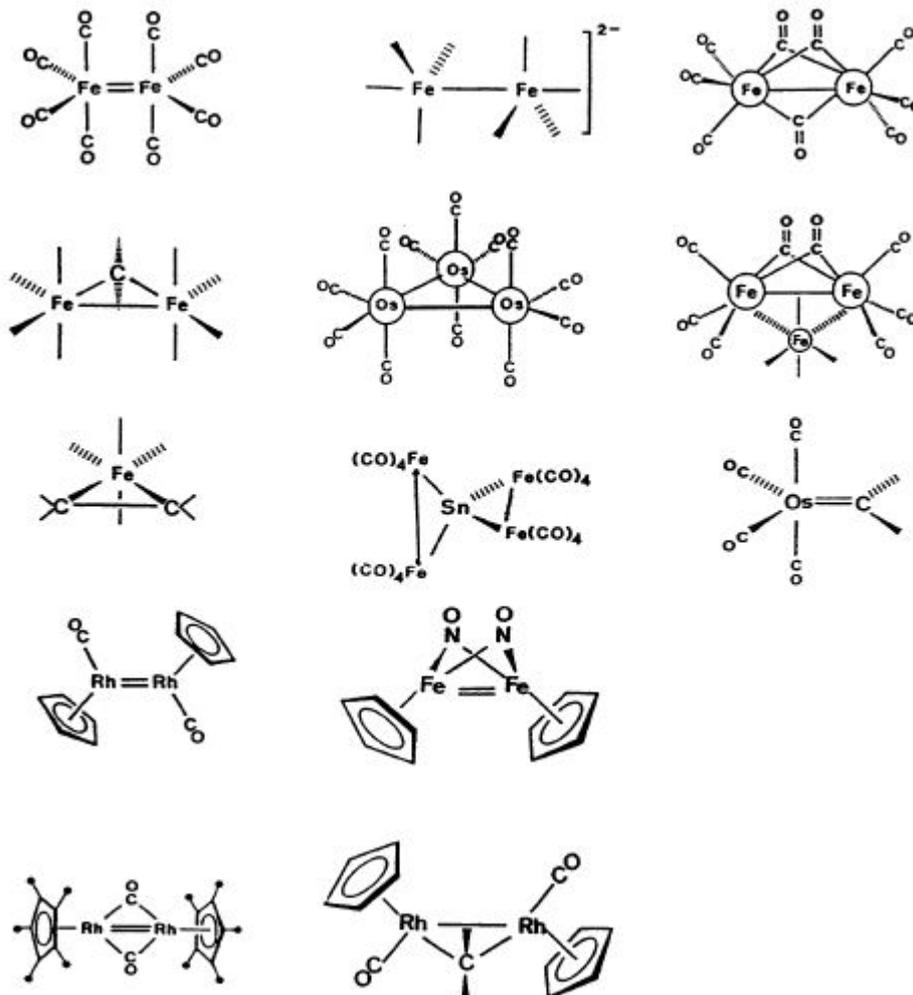
$[\text{Mn}(\text{CH}_3)(\text{CO})_5]$  (Alkylkomplex) ist eine Kombination aus den Fragmenten  $\text{CH}_3$  und  $d^7\text{-ML}_5$ .

$[\text{Co}(\text{CH}_3)(\text{CO})_4]$  (Alkylkomplex) ist eine Kombination aus den Fragmenten  $\text{CH}_3$  und  $d^9\text{-ML}_4$ .

$[\{\text{Mocp}(\text{CO})_3\}_2]$  (zweimal  $d^5\text{-ML}_6$ ) ist isolobal zu  $[\{\text{Oscp}(\text{CO})_2\}_2]$  (zweimal  $d^7\text{-ML}_5$ ) und ist auch isolobal zu  $[\{\text{Nicip}(\mu\text{-CO})\}_2]$  (zweimal  $d^9\text{-ML}_4$ , von der Verbrückung abgesehen!). Um diese Reihe besser zu überschauen, sollte die ionische Zählweise angewendet werden.

$[\text{Mocp}(\text{CH}_3)(\text{CO})_3]$  und  $[\text{Fecp}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2]$  sind Kombinationen aus  $d^5\text{-ML}_6$  und  $\text{CH}_3$  bzw.  $d^7\text{-ML}_5$  und  $\text{CH}_3$ .

### Metallorganische Analoge von Alkenen:



### Erläuterungen:

$[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$  ist unter Normalbedingungen kein stabiles und isolierbares Molekül. Es wurde nur in Matrix bei tiefen Temperaturen nachgewiesen; es ist isolobal zu Ethen. Die beiden Carbonylderivate  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$  und  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  sind die stabileren Formen dieses Gerüsts; sie sind aber nicht streng isolobal zu Ethen.

$[\text{Fe}_2(\mu\text{-CH}_2)(\text{CO})_3]$  ist eine Kombination aus zwei Fragmenten  $d^8\text{-ML}_4$  mit einem  $\text{CH}_2$ -Fragment. Konkret liegt hier ein stabiler Carbenkomplex (verbrückender Carbenligand) vor.

$[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) ist eine Kombination aus drei Fragmenten  $d^8\text{-ML}_4$ . Da hier keine CO-Verbrückung vorliegt, sind die Moleküle streng isolobal zu einer Kombination aus drei  $\text{CH}_2$ -Fragmenten.  $[\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$  ist wegen der Verbrückung nicht „streng“ isolobal dazu.

$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  ist ein recht stabiler Ethylenkomplex.

$[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-Sn})(\text{CO})_{16}]$ : In dieser spirocyclischen Verbindung wirkt das Sn-Atom als 4e-Donor (68 VE).

$[\text{Os}(\text{=CH}_2)(\text{CO})_4]$  ist ein analoges Molekül zu Ethen, eine Kombination aus einem Fragment  $d^8\text{-ML}_4$  und einem  $\text{CH}_2$ -Fragment.

$\{[\text{Rhcp}(\text{CO})]_2\}$ : Kombination aus zwei Fragmenten  $d^8\text{-ML}_4$  (unter Anwendung der ionischen Zählweise).

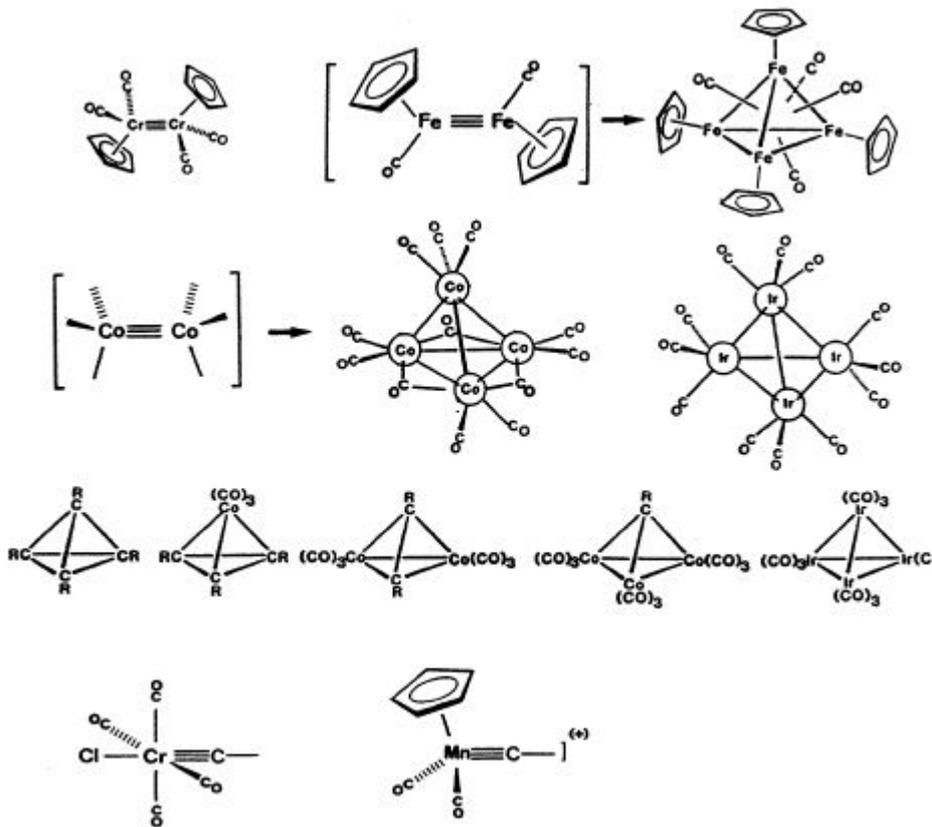
$\{[\text{Fecp}(\mu\text{-NO})]_2\}$ : Kombination aus zwei Fragmenten  $d^8\text{-ML}_4$  (unter Anwendung der kovalenten Zählweise:  $\text{cp} = 5e$ ,  $\text{NO} = 3e$ ). Der Komplex ist wegen der NO-Verbrückung nicht streng isolobal zu Ethen.

$\{[\text{Rhcp}^*(\mu\text{-CO})]_2\}$ : Kombination aus zwei Fragmenten  $d^8\text{-ML}_4$  (unter Anwendung der ionischen Zählweise). Der Komplex ist wegen der CO-Verbrückung nicht streng isolobal zu Ethen.

$[\text{Rh}_2\text{cp}_2(\mu\text{-CH}_2)(\text{CO})_2]$  ist eine Kombination aus zwei Fragmenten  $d^8\text{-ML}_4$  mit einem  $\text{CH}_2$ -Fragment. Auch hier liegt ein stabiler Carbenkomplex (verbrückender Carbenligand) vor.

In den Komplexen  $\{[\text{Rhcp}(\text{CO})]_2\}$ ,  $\{[\text{Fecp}(\mu\text{-NO})]_2\}$  und  $\{[\text{Rhcp}^*(\mu\text{-CO})]_2\}$  können im Sinne der 18e-Regel Metall-Metall-Doppelbindungen diskutiert werden. Die Molekülstrukturanalysen im Kristall ergaben in allen Fällen kürzere M-M-Abstände als es für entsprechende M-M-Einfachbindungen beobachtet wird. Wir sollten aber bedenken, dass es dafür keinen direkten Nachweis für eine M-M-Doppelbindung gibt. Auch die erfolgreiche Addition eines Carbens (die in allen drei Fällen gelingt), ist kein Beweis für das Vorliegen einer M-M-Doppelbindung im Ausgangskomplex.

## Metallorganische Analoge von Alkinen:



### Erläuterungen:

$[\{\text{Crcp}(\text{CO})_2\}_2]$  (zweimal  $d^5\text{-ML}_5$ , ionische Zählweise) ist isolobal zu  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ . Im Bild steckt ein Fehler (welcher?). Es gibt auch die analoge Mo- und W-Verbindung, es werden M-M-Dreifachbindungen diskutiert. Die Verbindungen sind im präparativen Maßstab isolierbar.

„ $[\{\text{Fecp}(\text{CO})_2\}_2]$ “ (zweimal  $d^7\text{-ML}_4$ , ionische Zählweise) ist auch isolobal zu Ethin. Diese Verbindung wird nur als reaktive Zwischenstufe angenommen (z.B. bei der Thermolyse bzw. Photolyse von  $[\{\text{Fecp}(\text{CO})_2\}_2]$ ). Die Spezies stabilisiert sich durch „Dimerisierung“ zum stabilen tetraedrischen Cluster  $[\text{Fe}_4\text{cp}_4(\mu_3\text{-CO})_4]$  (60VE).

„ $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ “ ist unter NB kein stabiles und isolierbares Molekül. Wie zuvor gesehen stabilisiert es sich ebenfalls durch „Dimerisierung“ zum  $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ . Aber auch hier ist keine strenge Isolobalbeziehung zu diskutieren, da drei Carbonylliganden im Molekül verbrückend gefunden werden:  $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9]$ . Streng isolobal ist

dagegen das homologe Metallcarbonyl der Gruppe 9 in Form des  $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ , in dem ausschließlich terminale CO-Liganden gefunden werden.

Die „Tetrahedran“-Reihe ist bekannt: bei  $[\text{Co}_2(\mu\text{-HC}\equiv\text{CH})(\text{CO})_6]$  handelt es sich um einen stabilen Zweikernkomplex mit einem verbrückenden Acetylenliganden (zählt mit seinen zwei Donorbindungen als 4e-Ligand).

$[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CR})]$  enthält einen verbrückenden Carbinliganden, für den recht stabilen Cluster werden 48 VE gezählt.

Bei den beiden Komplexen in der letzten Zeile handelt es sich um Carbinkomplexe:

$[\text{CrCl}(\text{CO})_4(\equiv\text{CR})]$  ist ein 18 VE Komplex (6 + 1 + 8 + 3).

$[\text{Mn}(\text{CO})_2(\equiv\text{CR})]^+$  zählt ebenfalls 18 VE (7 + 5 + 4 + 3 – 1).

### **Einbau von Hauptgruppenelementen (z.B. Gruppe 15):**

Die Atome N, P, As usw. sind isovalenzelektronisch und isolobal zum Fragment CH (5 VE). Beispielsweise ist  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-As}_2)]$  isoliert worden, die Verbindung ist also isolobal zum Komplex  $[\text{Co}_2(\mu\text{-HC}\equiv\text{CH})(\text{CO})_6]$ , s.o.

(Literaturhinweis: Zum Einbau von „nackten“ Elementen der Gruppe 15 (außer Stickstoff) s. M. Scheer, E. Hermann, *Z. Chem.* **1990**, 30, 41.)

Hier ist die Clustergröße entscheidend, wie viele Elektronen das Hauptgruppenelement doniert. Einige wenige Beispiele seien dazu im Folgenden angeführt.

### **KZ 3 (3e-Donor):**

$[\{\text{M}(\text{CO})_3\}_3(\mu_3\text{-P})]$  (54VE): hier liegt kein Metallcluster vor. Der  $\mu_3\text{-P}$ -Ligand hält die drei Fragmente zusammen, es liegen aber keine M-M-Bindungen vor.

$[\text{Co}_3(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-Bi})]$  (54VE): auch hier liegt kein Metallcluster vor.

$[\text{Co}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-Bi})]$  (48VE). Aus der Anzahl der Valenzelektronen ersehen wir, dass es sich hier um einen Metallcluster handelt. Diese Verbindung bildet sich beim Erhitzen aus dem zuvor erwähnten Komplex, und wir erkennen hier ein wichtiges Prinzip: Der Verlust von drei 2e-Liganden aus einer 54VE-Struktur führt häufig zur Ausbildung von drei M-M-Bindungen in der 48VE-Struktur.

$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Bi})_2]$  (48VE).

#### **KZ 4 (4e-Donor):**

$[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-Sb})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ : Hier finden wir eine zweifache spirocyclische Verbindung. Wir zählen 68 VE, d.h. im Sinne der 18e-Regel sollten nur noch zwei M-M-Bindungen vorliegen (vgl. auch  $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-Sn})(\text{CO})_{16}]$ , s.o.

#### **Das Isolobalkonzept für die Beziehung zwischen $[\text{H}]^+$ und $[\text{AuL}]^+$**

Es ergeben sich Ähnlichkeiten im Grenzoritalbereich der Fragmente AuL und H (vgl. z.B. P. Braunstein, J. Rose, *Gold Bull.* **1985**, 18, 17). Diese Beziehung wurde daher häufig bei der Synthese von bimetallicen molekularen Goldclustern genutzt.

Als neuere Literatur auf diesem Gebiet ist zu empfehlen: H. G. Raubenheimer, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2012**, 31, 2507 (dort besonders Kapitel III).

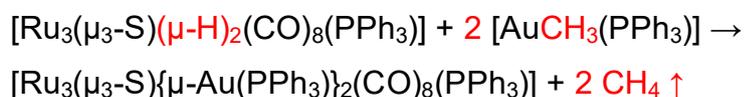
Bisher hatten wir für L häufig einen Carbonylliganden angesehen, im Fall der Komplexe  $[\text{AuCl}(\text{L})]$  erweist sich die Verbindung  $[\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}]$  jedoch als sehr instabil. Sie ist z.B. nur unter CO-Atmosphäre bei tieferen Temperaturen und unter Lichtausschluss längere Zeit bedingt stabil. Wesentlich stabiler und allgegenwärtig in der Komplexchemie sind die Verbindungen vom Typ  $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$  (14 VE, monomer). Wir werden sehen, dass sich Fragmente der anderen Münzmetalle  $[\text{ML}]^+$  (M = Cu, Ag, L = Phosphane) auch als isolobal zu einem H-Atom (konkret  $\text{H}^+$ ) erweisen. Die Startkomplexe sind in diesen Fällen allerdings in der Regel tetramer,  $[\{\text{MCl}(\text{PR}_3)\}_4]$  (M = Cu, Ag), die jedoch in Lösung als Einkernkomplexe reagieren.

Wir betrachten heteronucleare Metallcluster, die ein oder mehrere periphere AuL-Fragmente enthalten. Die Strukturen leiten sich häufig von bekannten Metall-Hydrido-Komplexen ab, in denen sich der Hydridoligand gegen das Münzmetall-Phosphan-Fragment ersetzen lässt.

#### **Synthesemethoden**

##### **• $[\text{AuCH}_3(\text{PR}_3)]$ als Startkomplex:**

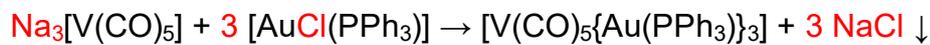
Der Methylkomplex wird mit geeigneten Hydridokomplexen unter Thermolyse-Bedingungen umgesetzt, wobei (flüchtiges) Methan abgespalten wird, z.B.:



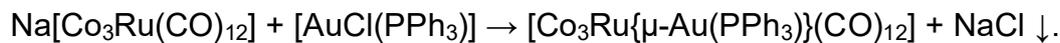
Der Cluster weist 72 VE auf, und die Kristallstrukturanalyse ergab ein trigonal-bipyramidal gebautes Polyedergerüst mit 9 M-M-Bindungen. Der Cluster entspricht somit bei Anwendung der 18e-Regel unseren Erwartungen. Wir werden aber noch sehen, dass die Regel häufig versagt und so meist Metallcluster mit wenigeren VE-Zahlen resultieren.

- $[AuCl(PR_3)]$  als Startkomplex:

Das Prinzip basiert auf der Substitution von Halogenido-Liganden gegen das Münzmetallfragment, wobei die Bildung vom Alkalihalogenid sich als treibende Kraft erweist, z.B.:

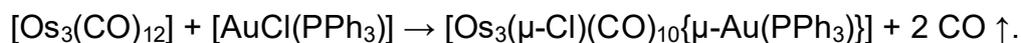


Das Produkt weist nur 54 VE auf, obwohl die vier Metallatome durch M-M-Bindungen verbunden sind, und der Cluster 60 VE zählen sollte.



Der  $Co_3RuAu$ -Cluster weist 72 VE auf, und die Kristallstrukturanalyse ergab ein trigonal-bipyramidal gebautes Polyedergerüst mit 9 M-M-Bindungen.

Der Komplex  $[AuCl(PPh_3)]$  lässt sich auch *in einer Art oxidativer Addition* an Metallcluster addieren, z.B.:



Wie aus der Gleichung zu ersehen ist, handelt es sich hierbei aber nicht um eine „klassische“ oxidative Addition, da zusätzlich CO-Liganden eliminiert werden.

Der  $Os_3Au$ -Cluster weist 60 VE auf, sollte somit in Sinne der 18e-Regel ein tetraedrisches  $M_4$ -Gerüst zeigen. Nach der Kristallstrukturanalyse ergab sich allerdings eine „butterfly“-Struktur, die 62 VE aufweisen sollte. Mehrfachbindungen zwischen den Metallatomen sind hier nicht zu diskutieren, die 18e-Regel ist hier aufgrund der Anwesenheit des AuL-Fragmentes einfach nicht erfüllt.

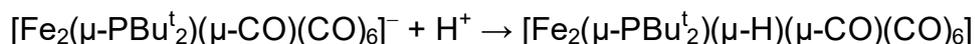
Eine analoge Situation wird für den Metallcluster  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-Au}(\text{PBU}_2^t\text{H})\}]$  beobachtet (vgl. u.a. Böttcher *et al.*, *Polyhedron* **2000**, *19*, 2593).

Es sind noch einige weitere Synthesemethoden beschrieben worden, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

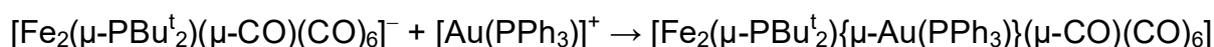
Besonderes Interesse besteht in diesem Zusammenhang an strukturanalytischen Vergleichen von eng verwandten Verbindungen (vgl. z.B. Böttcher *et al.*, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2593). Es sei zunächst der Komplex  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-PBu}_2^t)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6]^-$  erwähnt. Das Natriumsalz des Carbonylferrats entsteht bei der nachfolgend aufgeführten Reaktion (THF, Rückflussbedingungen):



Diese Verbindung lässt sich mit Essigsäure in THF (R.T.) in den entsprechenden Hydridokomplex überführen:



Durch Reaktion des zweikernigen phosphanidoverbrückten Carbonylmetallats mit den o.g. Münzmetallkomplexen  $[\{\text{MCl}(\text{PR}_3)\}_4]$  (M = Cu, Ag) bzw.  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$  konnten *in allen drei Fällen* die korrespondierenden  $\text{Fe}_2\text{M}$ -Cluster in guten Ausbeuten erhalten werden.



Die Kristallstrukturanalysen am  $\text{Fe}_2\text{Ag}$ -Cluster (vgl. B. Walther *et al.*, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2423), am neutralen Hydridokomplex, sowie am Metallat-Ion (in Form des PPN-Salzes isoliert;  $\text{PPN}^+ = (\text{PPh}_3)_2\text{N}^+$ ) zeigen, dass die Geometrie der Polyeder in der genannten Reaktionssequenz kaum strukturell verändert werden, d.h. das Münzmetall-Phosphan-Fragment besetzt im Prinzip räumlich die ursprüngliche Position des Hydridoliganden.

Die genannten  $\text{Fe}_2\text{M}$ -Cluster (M = Cu, Ag, Au) weisen nur 46 VE auf, eine Doppelbindung zwischen zwei Metallatomen wird allerdings strukturell nicht gefunden. Insofern trifft die 18e-Regel nicht zu. Wird das  $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ -Fragment

allerdings mit nur 1e (analog zu H) in der VE-Elektronenbilanz berücksichtigt, so gehen wir strukturell „eine Stufe zurück“: Für einen Zweikernkomplex werden 34 VE im Sinne der 18e-Regel benötigt, was dann in diesem Fall auch erfüllt ist.



Ein weiteres Beispiel dazu ist der Metallcluster  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-PPh}_2)\text{cp}_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-Au(PPh}_3)\}]$  (46 VE) (vgl. H.-C. Böttcher, *et al. Polyhedron* **1992**, 11, 1563).

Als Synthesestufe dafür dient  $[\text{Mo}_2\text{cp}_2(\text{CO})_6]$ . Der Komplex reagiert mit dem sekundären Phosphan  $\text{PPh}_2\text{H}$  in siedendem Toluol zu  $[\text{Mo}_2\text{cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-H})(\text{CO})_4]$ . Diese Verbindung lässt sich mit KH in THF unter Abspaltung von  $\text{H}_2$  in das entsprechende Komplexsalz  $\text{K}[\text{Mo}_2\text{cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4]$  überführen. Die vollständige Charakterisierung mittels Röntgenkristallstrukturanalyse gelang über das entsprechende PPN-Salz,  $\text{PPN}^+ = (\text{PPh}_3)_2\text{N}^+$ . Wird das Kaliumsalz in THF bei RT. mit  $[\text{AuCl(PPh}_3)]$  umgesetzt, so wird unter Eliminierung von KCl in guten Ausbeuten der entsprechende  $\text{Mo}_2\text{Au}$ -Cluster erhalten. Der Vergleich der Molekülstrukturen der Hydridoverbindung mit dem  $\text{Mo}_2\text{Au}$ -Cluster im Festkörper zeigt auch hier sehr schön, dass das  $\text{Au(PPh}_3)$ -Fragment die Position des ausgetauschten Hydridoliganden einnimmt. Im Gegensatz zu den zuvor erwähnten  $\text{Fe}_2\text{M}$ -Verbindungen ( $\text{M} = \text{Cu, Ag, Au}$ ) konnten in diesem Fall nicht die entsprechenden Metallcluster mit Cu und Ag erhalten werden. Die Reaktionen verliefen unter Metallabscheidung (Cu und Ag), Dies zeigt, dass die Reaktionen u.a. auch vom elektrochemischen Potential abhängen und nicht in allen Fällen die Synthese im Sinne der Isolobalanalogie zu realisieren ist.

Die Verbindung  $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$  wird im Sinne der 18e-Regel als Dreikerncluster mit einer Os-Os-Doppelbindung formuliert. Auch an diesem Beispiel wurde gezeigt, dass  $\text{Au(PR}_3)$ -Fragmente die Hydridoliganden substituieren können. Zum einen wird in der Reaktion mit  $[\text{Au(PPh}_3)]^+$  der Cluster  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-Au(PPh}_3)\}(\mu\text{-H})]$  (58 VE) erhalten. Die Reaktion mit 2 mol  $[\text{Au(PEt}_3)]^+$  liefert  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-Au(PEt}_3)\}_2]$  (70VE). Bei beiden Verbindungen liegen jedoch keine geschlossenen Metallpolyeder vor, daher „stimmen“ u.a. auch die Valenzelektronenzahlen nicht. D.h., die Au-Phosphan-Fragmente besetzen eben nur die Position der ursprünglichen Hydridoliganden. Ein „befriedigendes“ Elektronenzählen ist möglich, wenn die  $\text{Au(PR}_3)$ -Fragmente eben

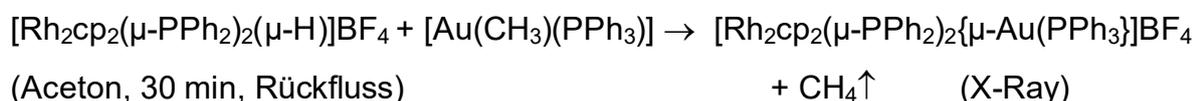
nur mit *einem* Elektron gezählt werden, somit resultieren eben wieder die ursprünglichen 46 VE wie für die Startverbindung  $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ .

Ein Beispiel aus der neueren Literatur sei noch abschließend aufgeführt (vgl. R. D. Adams *et al.*, *Organometallics* **2013**, 32, 7540.):

Die Photobestrahlung des Komplexes  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Au}(\text{PPh}_3)]$  in Benzol ergibt den Schmetterlings-konfigurierten Tetrametallcluster  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-Au}(\text{PPh}_3)_2\}]$ . Die Verbindung weist 56 VE auf, was der Zählweise nach 18e-Regel den 62 VE (butterfly) völlig widerspricht. Zählen wir allerdings die beiden  $\text{Au}(\text{PR}_3)$ -Fragmente jeweils mit nur *einem* Elektron, so wird eine VE-Zahl von 32 erhalten. Die Verbindung  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-Au}(\text{PPh}_3)_2\}]$  weist außerdem eine intensiv rote Farbe auf, was auf einen koordinativ ungesättigten Zustand hindeutet. Der gefundene Re-Re-Abstand mit 2.9070(3) Å ist ungewöhnlich kurz und gibt Anlass zur Vermutung einer Re-Re-Doppelbindung. Auch im Komplex  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2]$  wird eine M-M-Doppelbindung diskutiert; hier wurde ein noch kürzerer M-M-Abstand von 2.876(1) Å in der Literatur berichtet.

Der Cluster  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-Au}(\text{PPh}_3)_2\}]$  reagiert mit Iod ( $\text{I}_2$ ) in einem ersten Schritt zu  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-Au}(\text{PPh}_3)\}(\mu\text{-I})]$ . Zählen wir das  $\text{Au}(\text{PR}_3)$ -Fragment wieder nur mit *einem* Elektron, so werden 34 VE erhalten. Zu diskutieren wäre nun eine „Zweikernverbindung“ mit einer M-M-Einfachbindung. D.h., ein M-M-Bindungsbruch in der Re-Re-Doppelbindung ist erfolgt. Der gefundene Re-Re-Abstand mit 3.2067(5) Å spricht dafür. Die erneute Reaktion mit  $\text{I}_2$  führt schließlich zu einem weiteren Bindungsbruch im Bereich der M-M-Bindung, indem die Verbindung  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-I})_2]$  (36 VE) resultiert. Für diesen Zweikernkomplex ist jetzt *keine* Re-Re-Bindung mehr zu diskutieren, wie das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse zeigte (vgl. K. P. Darst *et al.*, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 195, 317).

Aktuelles Beispiel: *Böttcher et al.*, *ChemistryOpen* **2020**, 9, 991:



## Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle / Teil II, Carbonylkomplexe und Analoga

### 1. Organische $\sigma$ -Donorliganden/Übersicht

Die Stabilität der Organylkomplexe ist von der d-Elektronenkonfiguration des Zentralatoms und von den Co-Liganden abhängig. Häufig ist die 18e-Regel erfüllt; die Liganden sind eher Starkfeldliganden, die Zentralatome liegen in formal niedrigen Oxidationsstufen vor. Für viele Komplexe mit  $d^8$ -Zentralatomen gilt meist die 16e-Regel, wie wir es aus der klassischen Komplexchemie kennen.

#### *Alkyllkomplexe ( $sp^3$ -Hybridisierung am C)*

Das Kohlenstoffatom des Alkylliganden kann als  $sp^3$ -hybridisiert betrachtet werden.

Beispiel:  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{I}(\text{PR}_3)_2]$  ( $d^8$ , 16e-Regel)

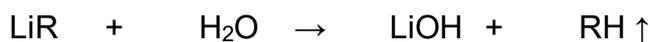
Synthese: Die Einführung der Alkylliganden erfolgt häufig über 2 Prinzipien.

- 1. Ein HG-Metallorganyl ( $\text{LiR}$ ,  $\text{RMgX}$  o.a.) wird mit einem M-Halogenido-Komplex umgesetzt:



Häufiger erfolgt die Synthese über  $\text{LiR}$ , z.B. mittels  $\text{LiMe}$  (meist in Ether oder THF).

Bei erforderlicher stöchiometrischer Zugabe des Organyls sollte eine Gehaltsbestimmung der Lithiumorganyl- bzw. Grignard-Lösung vorgenommen werden, z.B. über die Gesamtalkaligehaltsbestimmung:



Die Bestimmung des  $\text{LiOH}$ -Gehaltes erfolgt mit  $\text{HCl}$ -Maßlösung/Phenolphthalein. Um die vorzeitige und unkontrollierte Hydrolyse der Organyllösung zu vermeiden, wird mittels einer „Stock-Bürette“ für die eigentliche Reaktion abgemessen und grundsätzlich unter Schutzgas gearbeitet.

- 2. Ein Carbonylmetallat-Komplex wird mit einem Alkylhalogenid umgesetzt:



Die Carbonylmetallate wiederum werden durch Reduktion der Metallcarbonyle mit Alkalimetallen gewonnen. Eine elegante Methode stellt dabei die Reduktion mit Na-K-Legierung in THF dar.

### *Acylkomplexe (sp<sup>2</sup>-Hybridisierung am C)*

Das Kohlenstoffatom des Acylliganden kann als sp<sup>2</sup>-hybridisiert betrachtet werden.

- Synthese z.B. über das „Collmans-Reagenz“, vgl. Elschenbroich/Salzer, S. 350 (2008).



Die anschließende Hydrolyse ergibt die entsprechende Aldehydverbindung R-C(O)H. (Bedeutung für die organische Synthese, vgl. Grignard-ähnliche Reaktionen).

- Bedeutung in der homogenen Katalyse, z.B. Hydroformylierung (Oxosynthese) am [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] (veraltet, heute Katalyse auf Rh-Basis).

Katalysiert wird die Reaktion:



Als Katalysatorvorläufer sind [CoH(CO)<sub>4</sub>] bzw. [Rh(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] geeignet. Eine Besonderheit der Rh-Katalyse ist, dass ausschließlich Aldehyde gebildet werden.

Der Mechanismus (Katalysezyklus) wird beim Einsatz der Cobaltspezies wie folgt diskutiert.



Übergang in katalytisch aktive Spezies “[CoH(CO)<sub>3</sub>]“ (16 VE).



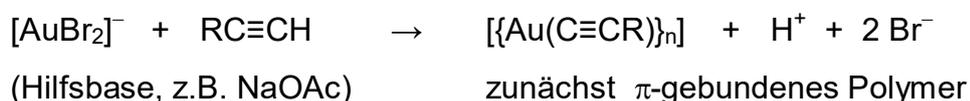
### *Alkynylkomplexe (sp-Hybridisierung am C)*

Das Kohlenstoffatom des Alkynylliganden kann als sp-hybridisiert betrachtet werden.

- Synthese z.B. über Lithiumorganyle:



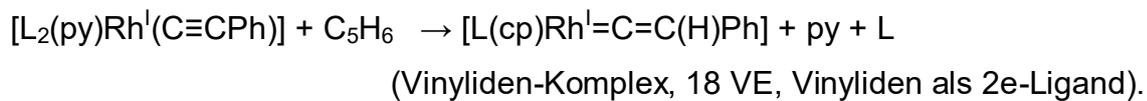
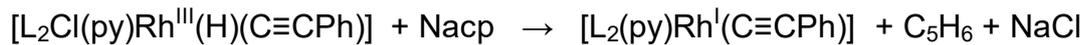
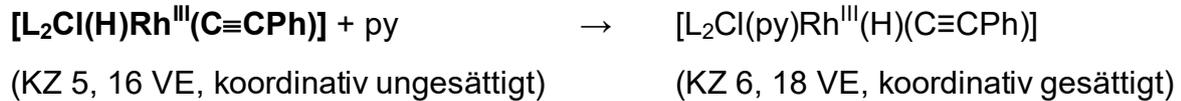
oder:



Aufbruch der Polymerstruktur mit  $\text{PPh}_3$  zum Einkernkomplex  $[(\text{PPh}_3)\text{Au-C}\equiv\text{CR}]$ .

### *Metall-Vinyliden-Komplexe*

(z.B. H. Werner;  $\text{L} = \text{PPr}^i_3$ )



Anmerkung:

Der Alkynyl-(hydrido)-Komplex  $[\text{L}_2\text{Cl}(\text{H})\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}\equiv\text{CPh})]$  steht im Gleichgewicht mit dem Alkinkomplex *trans*- $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{ClL}_2(\text{PhC}\equiv\text{CH})]$  (KZ 4, 16 VE,  $d^8$ ). Es handelt sich bei der Umwandlung um eine *intramolekulare oxidative Addition*, d.h. ein  $\text{H}^+$  („recht sauer“ im Phenylacetylen) wird mit 2e zum Hydridoliganden reduziert, indem die Oxidation von Rhodium(I) zu Rhodium(III) die beiden erforderlichen Elektronen dafür liefert. Die Koordinationszahl wird hier nur um eine Stufe erhöht, üblicherweise bei der „klassischen“ oxidative Addition meist um 2 Stufen.

### *Zur Stabilität der M-C- $\sigma$ -Bindung*

Die Stabilität steigt mit der Zunahme der Elektronegativität des beteiligten C-Atoms (Substituenteneinflüsse!).

Vgl.  $[\text{Co}(\text{CH}_3)(\text{CO})_4]$ : nur bis ca.  $-30^\circ\text{C}$  stabil, dann erfolgt Zersetzung (für die Katalyse bedeutend!)

Aber:  $[\text{Co}(\text{CF}_3)(\text{CO})_4]$ : destillierbar, Kp.  $91^\circ\text{C}$

Stabilisierung durch mögliche Ausbildung von  $\pi$ -Bindungen; Arylkomplexe sind generell stabiler als Alkylkomplexe (ähnlicher Effekt).

Sehr stabil auch z.B.:  $[\text{L}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  Fp. bei  $150^\circ\text{C}$  (unzersetzt!)

Die Stabilität nimmt mit zunehmender Länge der Alkylgruppe ab (thermische Labilität). Die Ursache dafür ist eine rasch verlaufende reduktive Olefineliminierung unter  $\beta$ -Hydridverschiebung (vgl. z.B. Bedeutung für die Ziegler-Natta-Katalyse).

Sogenannte „agostische“ Wechselwirkungen:

Bsp.: Wilkinson-Komplex

$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  zeigt zwei Isomere im Festkörper, die Wechselwirkungen von Phenyl-H-Atomen mit dem Zentralatom Rh aufweisen. Dies kann als „Zwischenschritt“ einer intramolekularen oxidativen Addition von Rh(I) zu Rh(III) aufgefasst werden: Bildung eines Hydridoliganden und eines „cyclometalliertem/orthometalliertem“  $\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$ -Liganden (**Abbildung**).

Interessanterweise bleibt es beim Rhodium bei dieser „Andeutung“ dieses Prozesses im Festkörper. Anders verhält sich die analoge Iridiumverbindung  $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3]$  (auch zwei Isomere im Kristall wie im Fall des Rhodiums wurden beobachtet, 2010). Einmal präpariert - z.B. aus  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$  und  $\text{PPh}_3$  in Dichlormethan bei R.T. - ergibt  $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3]$  unter diesen Bedingungen. Allerdings entsteht nach kurzer Zeit(!) in diesen Lösungen bei R.T. eben das Produkt dieser intramolekularen oxidativen Additionsreaktion  $[\text{IrCl}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  (farblose Kristalle) in nahezu quantitativer Ausbeute (vgl. Böttcher, Mayer, *Z. Naturforsch.* **2014**, 69b, 2014). (**Abbildung**)

Agostische Wechselwirkungen auch bei *koordinativ ungesättigten* Komplexen:

z.B.  $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]$  (16 VE; M = Mo, W; R = Cy, Pr<sup>i</sup>), wobei der zu erwartende „Normaltyp“ z.B.  $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$  (18 VE) wäre. Hier liegen wegen der offensichtlich sterischen Überfrachtung nur fünffach koordinierte, elektronisch (und koordinativ) ungesättigte Spezies vor. Sterisch weniger anspruchsvolle Phosphane (z.B.  $\text{PPh}_3$ ) bilden hier den zu erwartenden Komplextyp  $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_3]$  bzw.  $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$  aus, die den Hexacarbonylverbindungen (18 VE) entsprechen.

(**Abbildung**)

*Alkylkomplexe in Prozessen der homogenen Katalyse*

Bsp.: **Ziegler/Natta-Verfahren**; Olefinpolymerisation (Niederdruck-PE)

Synthese bei Normaldruck und R.T., lineare Anordnung der Kohlenstoffkette (anders bei radikalischer Polymerisation: verzweigte Kohlenstoffkette).

Katalysatorsysteme z.B.  $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  oder  $[\text{TiCp}_2\text{Cl}_2]/\text{AlEt}_3$

*Mechanistische Vorstellungen*: An der Oberfläche von  $\text{TiCl}_3$  befinden sich freie Koordinationsstellen; durch partielle Alkylierung am Titan bildet sich zunächst ein

Ethylkomplex. Im nächsten Schritt wird an die freie Koordinationsstelle das Olefin koordiniert (Olefinkomplex, „back-donation“: Hinbindung durch  $\pi$ -Bindung des Olefins; Rückbindung durch besetzte d-Orbitale des Metalls auf unbesetzte  $\pi^*$ -Orbitale des Olefinliganden). Diese Bindung ist in diesem Fall sehr schwach und *extrem labil*, da es sich um *elektronenarme* Metallzentren handelt (sehr schwache Rückbindung!). Diese Labilität ist aber gerade bedeutend für Katalyse. Auch die  $\pi$ -Bindung des Olefins wird durch die Bindung zum Metall gelockert; aber entscheidender Schritt für die Polymerisation. Nun erfolgt eine Insertion des Olefins in die Ti-C-Bindung, dabei wird die freie Koordinationsstelle am Titan zurückgebildet. Der Katalyseprozess schreitet durch erneute Olefinanlagerung/Einschub/freie Koordinationsstelle usw. (Kettenwachstum) fort. Als Kettenabbruchsreaktion kommt eine  $\beta$ -Wasserstoffeliminierung in Betracht (Hydridoligand am Titan).

**Einschub:** *Strukturfluktuation, Nichtrigidität* am Beispiel von  $[\text{Fe}(\eta\text{-cp})(\eta^5\text{-cp})(\text{CO})_2]$  (18 VE). Diskussion der *DNMR* (Dynamische NMR; temperaturabhängiges  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum im Temperaturbereich von  $-100$  bis  $30$  °C. Bei R.T. findet ein schneller Austausch statt, so dass nur zwei Singulets zu beobachten sind, d.h. am  $\eta\text{-cp}$ -Liganden erfolgt eine schnelle sigmatrope Verschiebung der 5 Protonen, so dass nur ein gemittelttes Signal gefunden wird.

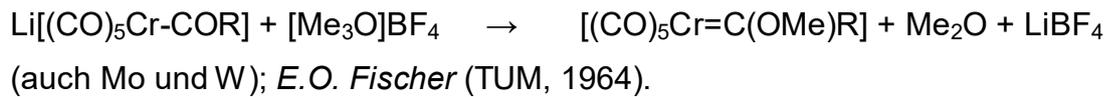
### **Carbenkomplexe: Typen, Synthese und Bindungsverhältnisse**

#### *Reaktion am Carbonylliganden eines Metallcarbonylkomplexes (1)*

Carbenkomplexe vom „Fischer-Typ“ Die Synthese erfolgt z.B. aus  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  und Lithiumorganylen:

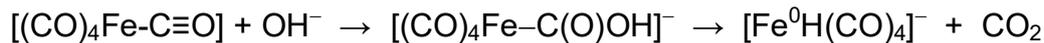


Mechanismus: Angriff des nucleophilen Carbanions am elektrophilen C-Atom der Carbonylgruppe; nachfolgend Alkylierung am negativ geladenen Sauerstoff der alkylierten Carbonylgruppe (Achtung: hier kein Acylkomplex!); die Alkylierung kann mit „Meerwein-Salz“ (Trimethyloxonium-tetrafluoroborat) vorgenommen werden; es wird der neutrale Carbenkomplex erhalten:



### *Reaktion am Carbonylliganden eines Metallcarbonylkomplexes (2)*

Basenreaktion (nach W. Hieber); Eisenpentacarbonyl wird mit ethanolischer Natronlauge umgesetzt:



(Bildung von Hydrogencarbonat in der basischen Lösung).

*Redoxprozess*: C wird von +II auf +IV oxidiert;  $\text{H}^+$  wird zu  $\text{H}^-$  mit  $2e^-$  reduziert.

### **Einschub: Bestimmung von Oxidationsstufen**

- *Formale Oxidationsstufe* (nach IUPAC):

z.B.:  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  Eisen formal -II; CO ist Neutralligand

- *Physikalische Oxidationsstufe*:

$[\text{Fe}^{-II}(\text{CO})_4]^{2-}$ : Entfernen der Neutralliganden, Ladung wird dem Zentralatom zugeschlagen (hier also gleich, ebenso gleich der spektroskopischen/physikalischen Oxidationsstufe).

### **Beispiel: $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$**

- Formale Oxidationsstufe (nach IUPAC): Fe(0).

Fe(0), da NO und CO als Neutralliganden angesehen werden und der Komplex keine Ladung nach außen hin aufweist.

- Physikalische Oxidationsstufe:

$[\text{Fe}^{-II}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$ : Nur CO als Neutralliganden sehen, NO spektroskopisch als  $\text{NO}^+$  identifiziert (IR, X-Ray).

Bei NO-Liganden ist es zweckmäßig, die *Enemark-Feltham-Notation* zu nutzen (d-Elektronen des Metalls und Elektronen in antibindenden Orbitalen des NO-Moleküls werden zusammengezählt). Somit legt man sich auf *keine* Oxidationsstufe fest; würde hier also  $\{\text{Fe}(\text{NO})_2\}^{10}$  entsprechen.

**Beispiel: [Co(CO)<sub>3</sub>NO]**

Formale Oz. (IUPAC) Co<sup>0</sup>

Physikalische Oz. Co<sup>-1</sup> (da spektroskopisch NO<sup>+</sup>)

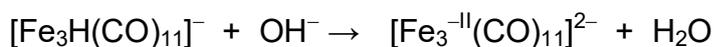
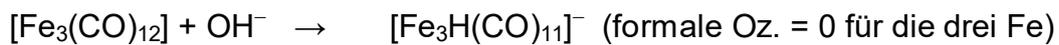
Enemark/Feltham: {CoNO}<sup>10</sup>.

Bsp.: Tricarbonyl-nitrosylferrat(1-), [Fe(CO)<sub>3</sub>NO]<sup>-</sup>

(Beachten: die Zahl in der Klammer gibt die Ionenladung an, nicht die Oxidationszahl!); IUPAC (formale Oz): da NO und CO als Neutralliganden definiert sind, ergibt sich für das Eisen die **formale Oxidationszahlzahl von -I** (somit 9 d-Elektronen). Physikalisch (spektroskopisch) liegt jedoch eher die Oxidationszahlzahl von -II vor, da mit spektroskopischen Methoden (IR, X-Ray) ein NO<sup>+</sup>-Ligand nachgewiesen wurde, daher liegt die *physikalische Oz. -II* vor.

Zurück zu den „Basenreaktionen“:

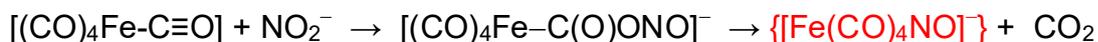
Auch an mehrkernigen Metallcarbonylen realisierbar, z.B. am [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]:



*Redoxprozess:* Fe (exakt 3 Fe) wird von 0 auf -II reduziert; H<sup>-</sup> wird zu H<sup>+</sup> mit 2e<sup>-</sup> oxidiert.

*Reaktion am Carbonylliganden eines Metallcarbonylkomplexes (3)*

Die Reaktion ist mit der Basenreaktion verwandt: Reaktion mit NO<sub>2</sub><sup>-</sup> als Nucleophil



Die Reaktion würde somit eine 20 VE-Spezies ergeben! Die Stabilisierung erfolgt spontan durch Abspaltung eines CO-Liganden:



*Redoxprozess:* Fe wird von 0 zu -II reduziert; C wird von +II zu +IV oxidiert. Es ist hier also sinnvoll für das Eisen die physikalische Oxidationszahl -II anzunehmen, die *formale Oz.* wäre hier -I (s.o.).

## Carbenkomplexe

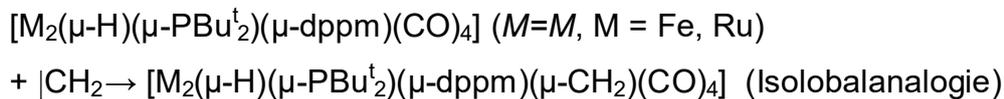
- Carbenliganden werden als 2e-Donoren betrachtet, somit ist die Spezies  $[M(CO)_5(CR_2)]$  eine 18 VE-Spezies und würde so dem Metallcarbonyl entsprechen. Diese Verbindungen können auch unter den Aspekten des *Isolobalkonzeptes* betrachtet werden (s.o.). Da ein Fragment  $CR_2$  isolobal zu  $CH_2$  ist, und dieses wiederum zu einem Fragment  $d^6-ML_5$  als isolobal angesehen werden kann ( $L = 2e$ -Neutralligand; im einfachsten Fall CO), ist das Molekül  $[M(CO)_5(CR_2)]$  auch isolobal zum organischen Molekül Ethen,  $H_2C=CH_2$ , anzusehen.

Eng verwandt zum Carbenkomplex ist der Vinyliden-Komplex  $L_nM=C=C(H)R$ , z.B.  $[cp(CO)_2Mn=C=C(H)R]$ . Auch hier wird die Vinylidengruppe als 2e-Neutralligand betrachtet (18 VE). Ein Vinyliden-Komplex kann u.U. als Umlagerungsprodukt aus einem Alkinkomplex resultieren (s.o.).

### Weitere Synthesemöglichkeiten von Carbenkomplexen:

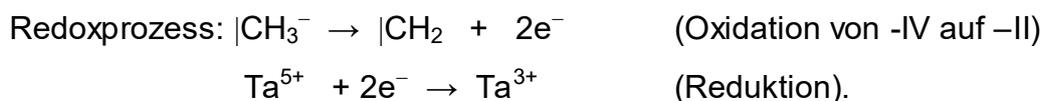
z.B. als verbrückender 2e-Neutralligand,  $\mu-CH_2$  (Quelle dafür z.B. aus Diazomethan)  
Bsp.:  $[Fe_2cp_2(\mu-NO)]_2 (Fe=Fe) + |CH_2 \rightarrow [Fe_2cp_2(\mu-CH_2)(NO)_2]$  (Isolobalkonzept)

oder



### Carbenkomplexe vom Schrock-Typ (Synthese über $\alpha$ -Deprotonierung)

Andere Ausgangssituation als beim Fischer-Typ: jetzt Zentralatom in hoher Oxidationsstufe!



### Vergleich Fischerkomplextyp mit dem Schrock-Typ

Fischer:  $M=C(X)R$  (Heteroatom-substituiert)

Schrock:  $M=C(H)R$  bzw.  $M=CR_2$  (1975).

Struktur- und Bindungsverhältnisse (vgl. Elschenbroich, 1988, S. 256ff)

Fischer-Typ: Zentralatom wird „elektronenreich“, weil  $\sigma$ -Donoreigenschaften des Carbenliganden *stark* ausgeprägt sind:  $M\leftarrow C(X)R$

Eine Indikation dafür ist über Lage der  $\nu(CO)$ -Bande möglich:

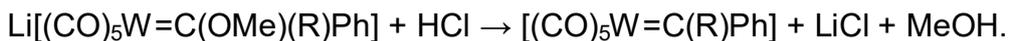
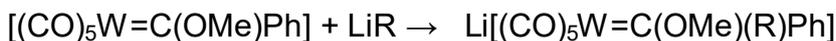
$[Cr(CO)_6]$ :  $2108\text{ cm}^{-1}$  (CO starker  $\pi$ -Akzeptor)

$[(CO)_5Cr=C(OMe)Me]$ :  $1935\text{ cm}^{-1}$  Beleg für eine höhere Elektronendichte am Zentralatom, die vom Carben doniert wird (CO-Ligand nimmt mehr Elektronendichte in  $\pi^*$ -Orbitale auf  $\Rightarrow$  Absinken der CO-Valenzschwingung).

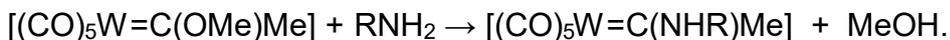
Der Carbenligand ist ein schlechterer  $\pi$ -Akzeptor im Vergleich zum CO, aber ein besserer  $\sigma$ -Donor als CO. Daraus ergibt sich eine erhöhte elektrophile Reaktivität am C-Atom des Fischer-Carbens.

### Reaktivität von Fischer-Carben-Komplexen

a) Substitution von X durch ein Nucleophil, z.B. Carbanion ( $LiR$ ):

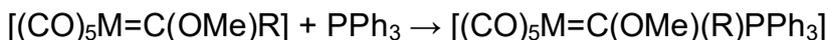


b) Umsetzung mit primären Aminen



c) Addition von Phosphanen (Ylid-Komplex) mit nachfolgender Substitution eines Carbonylliganden

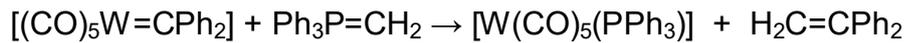
• bei tiefen Temperaturen zunächst:



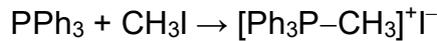
• bei Temperaturerhöhung:



d) Wittig-analoge Reaktivität mit P-Yliden (C=C-Kupplungen):



*Einschub:* Darstellung des Ylids/Ylens (Wittig-Reagenz):



***Einschub: Isolobalkonzept***

isolobale Beziehung zwischen:  $d^6\text{-ML}_5$ ,  $d^8\text{-ML}_4$ ,  $\text{CH}_2$  und  $\text{O}$

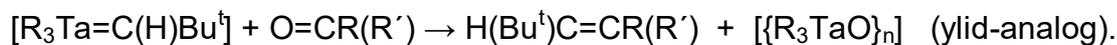
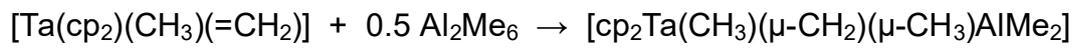
isolobale Beziehung zwischen:  $\text{W}(\text{CO})_5$ ,  $\text{CH}_2$  und  $\text{O}$

Bsp.  $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}_2]$  ist isolobal zum Ethylen,

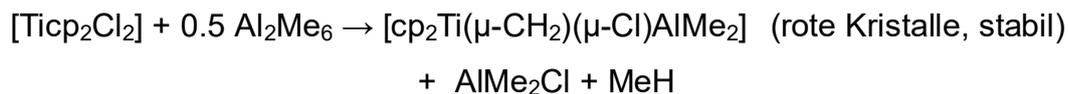
**aber(!):** ein Komplex  $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{W}(\text{CO})_5]$  existiert nicht, hingegen jedoch Ethylen (oder  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2$ ).

Schrock-Carbene: Reaktion mit Elektrophilen (entgegengesetzte Reaktivität zu Fischer-Carben-Komplexen)

z.B. Additionsreaktionen:



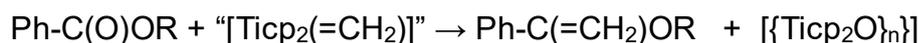
***Tebbe***-Reagenz:



Redoxprozess: Reduktion von  $\text{Ti(IV)}$  zu  $\text{Ti(II)}$ ; Oxidation von  $\text{C(-IV)}$  zu  $\text{C(-II)}$ .

$[\text{cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})\text{AlMe}_2] \rightarrow [\text{Ticp}_2(=\text{CH}_2)]$  (eigentliches ***Tebbe***-Reagenz)  
reagiert als Wittig-Analogon; wichtiges Methylen-Transfer-Reagenz.

Bsp. Umsetzung mit einem (organischen) Ester:



Bedeutung/Vorteil in der organischen Synthese: klassische Wittig-Reagenzien sind für Methylierungen von Estern ungeeignet!

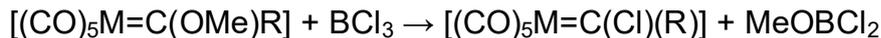
- Zusammenfassender Vergleich zu Fischer- und Schrock-Carben-Komplexe vgl. Elschenbroich (1988), S. 263.

### **Carbinkomplexe: Typen, Synthese und Bindungsverhältnisse**

(Metall-Alkylidid-Komplexe, Metallcarbinkomplexe)

E. O. Fischer (1973); z.B.  $[(\text{CO})_4\text{BrMo}\equiv\text{CMe}]$

Entdeckung durch unerwarteten Reaktionsverlauf; geplant war:



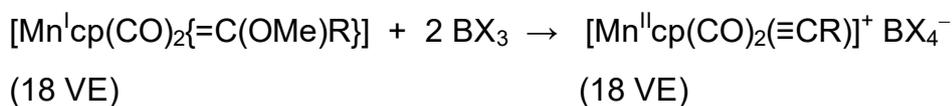
Unter CO-Abspaltung wird allerdings der trans-ständige CO-Ligand gegen den Halogenido-Liganden substituiert:



(M = Cr, Mo, W; X = Cl, Br, I; R = Me, Et, Ph).

Carbinliganden stets als neutralen 3e-Donor betrachten!

Wenn die trans-Position blockiert ist, erfolgt eine Umwandlung in den Carbin-Liganden:

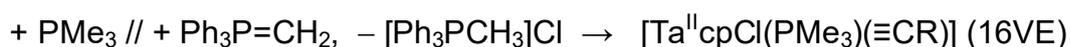


Redoxprozess: Oxidation von Mn(I) zu Mn(II) und Reduktion am C von +I im Fischer-Carben zu 0 am Carbin-C.

### **Schrock Carbinkomplexe (1978):**

Frühe ÜM als Zentralatome in hohen Oxidationsstufen unterliegen einer  $\alpha$ -Deprotonierung am Carbenliganden:

Bsp.  $[\text{Ta}^{\text{III}}\text{cp}(\text{Cl})_2\{=\text{C}(\text{H})\text{R}\}]$  (14 VE; R = Bu<sup>t</sup>)



(Redox:  $\text{Ta}^{3+}/\text{Ta}^{2+}$  und Oxidation am Carben s.o.)

Oder Möglichkeit der  $\alpha$ -H-Eliminierung, bei der ein  $\alpha$ -H-Atom an das Zentralatom wandert und so einen Hydridoliganden ergibt (Schrock, 1980):

Bsp.:  $[\text{Ta}^{\text{III}}\text{cp}^*(\text{Br})_2\{\text{C}(\text{H})\text{Bu}^t\}]$  (14 VE)

+ dmpe // + 2 Na (Amalgam),  $-2 \text{NaBr} \rightarrow [\text{Ta}^{\text{II}}(\text{H})\text{cp}(\text{dmpe})(\equiv\text{CBu}^t)]$

(dmpe = 1.2-Dimethylphosphinoethan); Redoxprozess s.o.

Metathesereaktionen (Schrock, 1982):

$[(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{W}\equiv\text{W}(\text{Bu}^t\text{O})_3] + \text{RC}\equiv\text{CR} \rightarrow 2 [(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{W}\equiv\text{CR}]$ .

*Struktur- und Bindungsverhältnisse in Carbin-Komplexen:*

$d(\text{M}-\text{C}_{\text{Carbin}}) < d(\text{M}-\text{C}\equiv\text{O})$

Bsp.:  $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\equiv\text{CMe})]$   $d(\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carbin}}) = 1.69 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{O}) = 1.95 \text{ \AA}$

Das C-Atom am Carbinliganden kann als sp-hybridisiert angesehen werden. Es kommt somit zur Ausbildung einer  $\sigma$ -Hinbindung (über  $\text{sp}_z$ -Hybrid in leere d-Orbitale von M) und zur Ausbildung von 2  $\pi$ -Rückbindungen ( $2p_x$  und  $2p_y$ -AO überlappen mit  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ -AO des Zentralatoms), somit resultiert nahezu eine lineare Anordnung der Gruppe M–C–R.

Verkappende Carbinliganden ( $\mu_3$ -CR):

Ein Carbinligand kann häufig auch drei Einfachbindungen zu drei Zentralatomen gleichzeitig ausbilden (Metallcluster-Komplexe).

Bsp.:  $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-CMe})(\text{CO})_9]$  (48 VE).

An diesem Cluster lassen sich isolobale Beziehungen diskutieren:

So ist ein Fragment CH (vgl.  $\mu_3$ -CR- Ligand) isolobal zu einem Fragment  $d^9\text{-ML}_3$ .

Folgende Komplexe gehören daher in diese Reihe:

$[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$  (60 VE), Beachten: Struktur nicht analog, da 3 Carbonyl-Brückenliganden!

$[\text{Co}_3(\mu_3\text{-CMe})(\text{CO})_9]$  (48 VE),

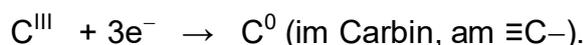
$[\text{Co}_2(\mu\text{-HC}\equiv\text{CH})(\text{CO})_6]$  (34 VE), Beachten: durch Kupplung der beiden Carbine entsteht nun ein Acetylen-Ligand, der als 4e-Ligand zu betrachten ist (2  $\pi$ -Bindungen gehen nun in die VE des Komplexes mit ein).

*Synthese von  $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-CMe})(\text{CO})_9]$ :*



Diese Reaktion ist recht komplex, es handelt sich um eine Art reduktive Enthaloxygenierung der organischen Verbindung, gekoppelt mit teilweiser Oxidation des überschüssigen Metallcarbonyls.

*Beachten:* die formale Oxidationszahl des Carbin-Kohlenstoffatoms beträgt 0. Somit ergibt sich:



### **Metallcarbonylkomplexe**

(Literatur: Elschenbroich/Salzer, S. 267ff; HoWi (2007), 1780ff; Housecroft (2006), 781ff.

Einführend sollten Sie sich noch einmal mit den Bindungsverhältnissen in Komplexen mit starken  $\pi$ -Säureliganden vertraut machen (vgl. Vorlesung AC3).

- Es handelt sich meist um Komplexe, denen in der Regel eine niedrige formale Oxidationsstufe am Zentralatom zuzuordnen ist, d.h., die Elektronendichte am Zentralatom ist groß („Metallbasizität“).
- Die Liganden sollten neben der Eigenschaft, eine  $\sigma$ -Bindung zum Zentralatom ausbilden zu können (Hinbindung), auch über energetisch günstig gelegene, unbesetzte Orbitale verfügen, die mit besetzten d-Orbitalen des Zentralatoms unter Ausbildung von  $\pi$ -Bindungen (Rückbindung, „back donation“) überlappen können. Daraus resultiert der Begriff „ $\pi$ -Akzeptor“, da er über eine (oder zwei)  $\pi$ -Bindung(en) Elektronendichte vom Zentralatom in leere Orbitale aufnehmen kann. So resultiert eine wenig polare, kovalente Bindung M-CO, die einen gewissen Doppelbindungscharakter aufweist. Durch die resultierende Rückbindung wird die negative Aufladung am Metall vermindert und dadurch die Stabilität der Metall-Ligand-Bindung erhöht.

Andererseits wird durch die Aufnahme von Elektronendichte in ein  $\pi^*$ -Orbital des CO-Liganden der Bindungsgrad der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung erniedrigt. Der Nachweis dafür wird

über die IR-Spektroskopie erbracht: im Vergleich zum freien CO ( $\nu = 2143 \text{ cm}^{-1}$ ) ist beispielsweise die CO-Bande im  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  bathochrom (zu niedrigen Wellenzahlen, kleinere Energie) verschoben ( $\nu = 2060 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### *Einschub: weitere $\pi$ -Akzeptorliganden*

Während der CO-Ligand mit einem  $\pi^*$ -Orbital an der  $\pi$ -Bindung zu M beteiligt ist, und mit diesem als Elektronenakzeptor wirkt, gibt es eine Reihe von Liganden, die energetisch günstig gelegene, unbesetzte d-Orbitale besitzen, die mit besetzten d-Orbitalen vom Zentralatom überlappen können ( $d_{\pi} - d_{\pi}$ -Bindungen resultieren); vgl. z.B.  $\text{PF}_3$ . Das  $\text{PF}_3$  zählt übrigens zu den stärksten  $\pi^*$ -Akzeptorliganden (in der spektrochemischen Reihe unmittelbar neben  $\text{NO}^+$  und CO). Neben den zuvor genannten Verhältnissen kommt noch hinzu, dass die Fluor-Substituenten einen stark elektronenziehenden Effekt ausüben (weiterer verstärkter Elektronendichteabzug vom Zentralatom). Entgegengerichtete Verhältnisse liegen vor, wenn die F-Substituenten im  $\text{PF}_3$  gegen  $\text{CH}_3$  ausgetauscht werden: es resultiert nun ein sehr schlechter  $\pi$ -Akzeptorligand; das  $\text{PMe}_3$  (Trimethylphosphan) stellt aber wiederum einen guten  $\sigma$ -Donor-Liganden dar.

#### *Bindungsmodi der CO-Liganden:*

- terminal (am häufigsten) IR:  $2100 - 1850 \text{ cm}^{-1}$
- verbrückend (seltener, vorwiegend bei 3d-Komplexen) IR: unter  $1850 \text{ cm}^{-1}$
- verkappend ( $\mu_3\text{-CO}$ ) IR: unter  $1700 \text{ cm}^{-1}$
- verkappend in Kombination mit „side-on“:  $\mu_3(\mu\text{-}\eta^2)$ , d.h. eine  $\pi$ -Bindung vom CO wirkt als 2e-Donor zusätzlich, daher insgesamt als 4e-Donor anzusehen.
- semiverbrückend, hier handelt es sich um ein weites Feld:

Fluktuation von CO-Liganden: „merry-go-round“- Mechanismus, z.B. am  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ . D.h., die Carbonylliganden wechseln ständig ihre Positionen vom terminalen in den semiverbrückenden, dann in den verbrückenden, und weiter semiverbrückend (jetzt am benachbarten Zentralatom) und schließlich wieder terminal usw.

## Zusammensetzung, Eigenschaften und Strukturen wichtiger Metall-Carbonyl-Komplexe

**Grundregel:** Die stöchiometrische Zusammensetzung von Komplexen mit  $\pi$ -Akzeptorliganden lässt sich in vielen Fällen durch die 18e-Regel vorhersagen. So ergibt sich für die 3d-Elemente der Gruppen 4 bis 10 folgende Reihe:

4:  $[\text{Ti}(\text{CO})_7]$  (allerdings nicht bekannt, vermutlich ungünstige KZ)

5:  $[\text{V}(\text{CO})_6]$  Ausnahme von 18e-Regel, da nur 17 VE, paramagnetisch, weniger stabil als die anderen Metallcarbonyle); stabil allerdings ist  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$

6:  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  (M = Cr, Mo, W)

7:  $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$  (M = Mn, Tc, Re)

8:  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  (M = Ru, Os: instabil, aber nachgewiesen)

9:  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  (Rh, Ir instabiler als Co-Verbindung)

10:  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  (**nicht bekannt:**  $[\text{Pd}(\text{CO})_4]$  und  $[\text{Pt}(\text{CO})_4]$ )

Im Zusammenhang mit den zuletzt genannten Komplexen sei erwähnt, dass mit anderen  $\pi$ -Akzeptorliganden sehr wohl Komplexe dieser Zusammensetzung erhältlich sind, Beispiele:

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  vgl. mit  $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_4]$ , oder  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  bzw.  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ .

Der Palladium-Komplex spielt eine wichtige Rolle in bedeutenden Prozessen der homogenen Katalyse, da zwei Phosphanliganden leicht abdissoziieren können (auch beim Pt). Somit resultiert eine koordinativ ungesättigte (extrem reaktive) 14e-Spezies,  $[\text{PdL}_2]$ , die übrigens als Fragment  $d^{10}\text{-ML}_2$  isolobal zu den Fragmenten  $d^8\text{-ML}_4$  bzw.  $d^6\text{-ML}_5$  ist. Diese Fragmente sind befähigt, oxidative Additionen einzugehen.

„Magische Zahlen“ (Übung/Wiederholung zu Teil I der Vorlesung, s.o.).

Vorgehensweise: Für jedes Metallatomfragment werden jeweils 18e berücksichtigt. Entsprechend der Geometrie des Gesamtgerüsts werden die Bindungselektronen für alle M-M-Bindungen (als 2z-2e-Bindungen gerechnet) von der Gesamtelektronenzahl abgezogen.

Zweikernkomplex mit M–M:	$2 \times 18 = 36$ ( $-2e$ , 1 M–M) = 34 VE
Dreikerncluster:	$3 \times 18 = 54$ ( $-6e$ , 3 M–M) = 48 VE
Vierkerncluster:	
<i>Tetraeder</i>	$4 \times 18 = 72$ ( $-12e$ , 6 M–M) = 60 VE
„butterfly“	$4 \times 18 = 72$ ( $-10e$ , 5 M–M) = 62 VE
„tetragonale Anordnung“	$4 \times 18 = 72$ ( $-18e$ , 4 M–M) = 64 VE
(streng nach IUPAC-Definition kein Metallcluster mehr, da keine 3 Metallatome untereinander mit M-M-Bindungen verbunden sind; Dreiecksfläche fehlt)	
Fünfkerncluster:	
<i>trigonal bipyramidal</i>	$5 \times 18 = 90$ ( $-18e$ , 9 M–M) = 72 VE
<i>quadratisch pyramidal</i>	$5 \times 18 = 90$ ( $-16e$ , 8 M–M) = 74 VE
Sechskerncluster:	
Oktaeder	$6 \times 18 = 108$ ( $-24e$ , 12 M–M) = 84 VE

Die meisten oktaedrisch gebauten Metallcluster weisen jedoch 86 VE auf; hier hilft die 18e-Regel nicht weiter; geeigneter sind die WADE-Regeln.

Bsp.:  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$   $6 \times 18 = 108$  ( $-24e$ , 12 M–M) = 84 VE

Der Cluster besitzt allerdings 86 VE:  $(6 \times 9) + (16 \times 2) = 86$  VE.

### **Strukturen wichtiger Metallcarbonyle:**

$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ : besser als  $[\text{Co}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6]$  geschrieben, also im Festkörper 2 Carbonylbrücken. Beachten, dass die Verbindung in Lösung ein fluxionales Verhalten zeigt: es liegt ein GG zwischen der verbrückten Spezies mit der unverbrückten Form  $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_4]$  vor.

$[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ : besser als  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_6]$  geschrieben, also 3 CO-Brücken.

$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ : besser als  $[\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$  geschrieben, also im Festkörper 2 Carbonylbrücken über einer Fe-Fe-Kante.

$[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$  (M = Ru, Os: hier liegen nur terminale CO-Liganden vor.

$[\text{M}_4(\text{CO})_{12}]$ : besser als  $[\text{M}_4(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9]$  geschrieben; hier nur für M = Co, Rh.

Beachten, dass  $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$  nur terminale CO-Liganden aufweist.

### IR-Frequenzen der CO-Schwingungen

Hauptregeln:

Liegen kationische Carbonylkomplexe vor, verschiebt es die Banden zu größeren Wellenzahlen („höhere Oxidationsstufe“);

Liegen anionische Carbonylkomplexe vor, verschiebt es die Banden zu kleineren Wellenzahlen („niedrigere Oxidationsstufe“).

Beispiel für  $\mu_3$ -CO:  $[\{\text{Fe}(\mu_3\text{-CO})\}_4]$  ( $1620 \text{ cm}^{-1}$ )

Es handelt sich um einen tetraedrischen Metallcluster, wobei auf jeder der vier Dreiecksflächen ein verkappender CO-Ligand sitzt.

(Übung: VE ausrechnen!)

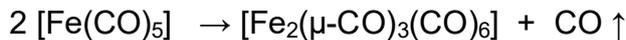
Synthese von Metallcarbonylkomplexen:

- Direkte Carbonylierung (z.B. MOND-Verfahren)
- Reduktive Carbonylierung (Metallsalz +CO; evtl. Reduktionsmittel)

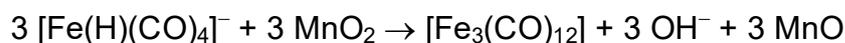
z.B.  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  aus  $\text{RuCl}_3/\text{CO}$  (65 bar CO-Druck),  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ , in MeOH, Autoklav

Mehrkerncarbonyle:

z.B.  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  aus  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  in Eisessig unter Photobestrahlung:



### **$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ :**



(Redox:  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{H}^-$  zu  $\text{H}^+$ )

oder

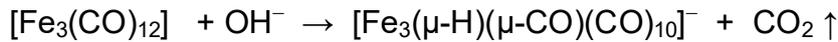


(Redox:  $\text{H}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ ).

Beachten, dass die Basenreaktion (nach HIEBER) auch an Mehrkerncarbonylen möglich ist, Bsp.:



Oder 2 Äquivalente Base:



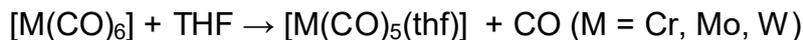
Undecacarbonylhydridotriferrat(1-); formale Oz. = 0 am Fe



Der Mechanismus der Reaktion ähnelt der der Basenreaktion: das Hydrid-Ion reagiert als Nucleophil an einem Carbonylkohlenstoff eines CO-Liganden. Dabei entsteht als Intermediat ein Formylkomplex (CHO-Gruppe), der dann in den stabileren Hydrido-Komplex umlagert. Das Na-salz kann über Metathese in das luftstabile PPN-Salz überführt werden.

#### *Reaktionen: Substitution von CO-Liganden*

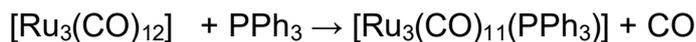
- thermisch induziert (wenig selektiv; u.U. entstehen Produktgemische)
- photochemisch induziert, Bsp.:



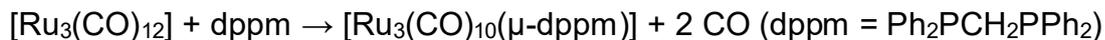
Folgereaktion mit  $\text{PPh}_3$  zu  $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]$

- Benzophenonketyl-induziert (in THF):

Übertragung eines Elektrons auf das Metallcarbonyl, was den Bindungsbruch zu einem Carbonylliganden erleichtert; gezielte Substitution in hoher Ausbeute, Bsp.:



oder:

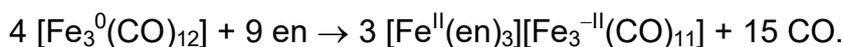


- Trimethylaminoxid-induziert,  $\text{Me}_3\text{NO}$  (vgl. "Basenreaktion"), in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MeOH}$



So auch z.B.  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$  darstellbar.

#### *Vanzdisproportionierungsreaktionen:*



Aber auch in Donorlösungsmitteln:

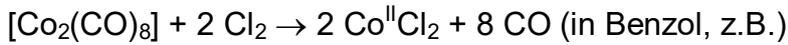


Oder:

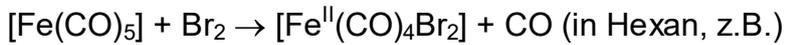


### Weitere Anwendungen

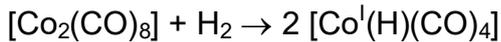
- z.B. Darstellung wasserfreier Salze:



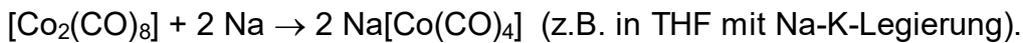
- z.B. Darstellung von Metallcarbonylhalogeniden:



- z.B. Darstellung von Metallcarbonylhydriden:



- z.B. Darstellung von Metallcarbonylmetallaten:



- z.B. Darstellung von heteroleptischen Metallcarbonylkomplexen:



### Anwendungen von Metallcarbonylen (IR-Spektroskopie):

#### Bestimmung des Elektronenreichtums von Liganden



Z.B. L = PPh<sub>3</sub>, Ni-C-Bindung wird verkürzt (verstärkt), C-O-Bindung wird länger (IR-Bandenverschiebung zu kleineren Wellenzahlen)

*Zweit*substitution zu [Ni(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] nun erschwert (Rückfluss, leichter Überschuss an L), durch erhöhten Rückbindungseffekt werden Ni-C-Bindungen verstärkt.

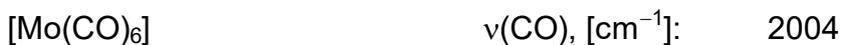
*Dritt*substitution zu [Ni(CO)L<sub>3</sub>] nun noch mehr erschwert (großer Überschuss an L, hohe Temperaturen, lange Rückflusszeiten).

Eine weitere Substitution zu [NiL<sub>4</sub>] ist auf diesem Weg nicht möglich!

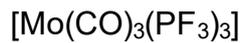
Ein Indikator für die verstärkte Rückbindung ist die CO-Streckschwingungsfrequenz

(A<sub>1</sub>): direktes Maß für Elektronenreichtum eines Liganden (L).

(*Tolmans* Elektronischer Parameter, TEP)



noch erwähnenswert:



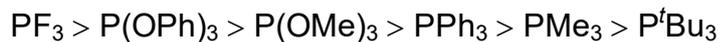
2090, 2055

d.h.,  $\text{P}(\text{OMe})_3$  ist ein besserer  $\pi$ -Akzeptorligand, also ein schlechterer Donor als  $\text{PPh}_3$ , also weniger „elektronenreich“ in Richtung Zentralatom

vgl.  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit:



oder:



$[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$  (bzw. Metallcarbonyle generell):

Der Ligand, der „trans“ zum CO steht, beeinflusst die  $\text{M} \rightarrow \text{CO}$  –Rückbindung:

a) elektronenreich bzw. „Elektronenschub“ auf M:

$\nu(\text{CO})$  verschiebt zu kleineren Wellenzahlen, weil e-Dichte-Kompensation durch CO-Ligand (in antibindende Orbitale);

b) weniger elektronenreich bzw. „Elektronenzug“ weg von M:

$\nu(\text{CO})$  verschiebt zu größeren Wellenzahlen, weil weniger Ladungsdichte-Kompensation durch CO-Liganden erforderlich.

Zunehmende Bedeutung haben **N-heterocyclische Carbenliganden** (NHC) in der Komplexchemie erlangt (u.a. noch elektronenreicher als Phosphane), besonders in Komplexen, die in der homogenen Katalyse Verwendung finden.

z.B. *Grubbs*-Katalysatoren in der Olefin-Metathese (vgl. C. Housecroft, S. 872).

### *Bestimmung des Elektronenreichtums von Liganden*

(T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7094-7107.)

Auch am Beispiel von NHC-Liganden (N-heterozyklische Carbene).

Aufgrund der Toxizität des  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  werden neuerdings dafür Iridium- und Rhodiumkomplexes als „Indikatoren“ genutzt:



Verfolgung der CO-Schwingung (je elektronenreicher, desto kleiner die Wellenzahl)  
(Bilder: NHC-Liganden, Graphik zum Kegelwinkel und TEP).

## Metallcarbonylkationen („nichtklassische Metallcarbonyle“)

Literaturempfehlung dazu: Holleman/Wiberg (2007) S. 1809-1812.

Sogenannte „nackte“ Metallionen liegen in Verbindungen vor, die aus Metallcarbonylkationen und geeigneten nichtkoordinierenden Anionen (WCA, weak coordinating anion) aufgebaut sind. Ein Beispiel aus dieser Substanzklasse haben Sie schon kurz in der AC3-Vorlesung am Beispiel von  $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$  (CO-Schwingungsbande bei  $2204 \text{ cm}^{-1}$ ) kennengelernt.

Diese Verbindungen werden beispielsweise aus Lewis-Supersäuren (wie  $\text{SbF}_5$ ) und Metallsalzen oder –Komplexen unter milden Carbonylierungs-Bedingungen erhalten. Dabei werden Metallcarbonylkationen als thermisch stabile Salze isolierbar. Diese Verbindungen sind aber meist nur unter CO-Atmosphäre lagerbar und dürfen nicht mit Liganden in Berührung kommen, die eine bessere Bindungssituation für das lewissaure Zentralatom bieten.

Beispiel:  $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+} + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 6 \text{ CO} \uparrow$  (spontan)

Ein  $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{3+}$  lässt sich wegen der extrem ungünstigen Bindungssituation nicht realisieren (hohe Oxidationsstufe am Fe und starker  $\pi$ -Akzeptorligand: schlechte Bedingungen für Rückbindung, vgl. Schema: HoWi 2007, S.1811 oben).

*Darstellung (Carbonylierung in Gegenwart von WCA):*

z.B.  $[\text{M}(\text{CO})_6]^+$  (M = Mn, Tc, Re)

$[\text{MCl}(\text{CO})_5] + \text{AlCl}_3 + \text{CO} \rightarrow [\text{M}(\text{CO})_6]^+ [\text{AlCl}_4]^-$  oder:

$\text{CuAsF}_6 + \text{CO}$  (Druck!)  $\rightarrow [\text{Cu}(\text{CO})_n]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (z.B.  $n = 4$ )

WCA, z.B.:  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  oder  $\text{OTf}^-$

oder Carbonylierung im supersauren Medium:

$\text{MX} + \text{CO}$  (Druck!)  $+ 2 \text{ SbF}_5 \rightarrow [\text{M}(\text{CO})_6]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$

*Vergleich der IR-Banden (Carbonylschwingungen):*

$[\text{Hf}(\text{CO})_6]^{2-}$	$[\text{Ta}(\text{CO})_6]^-$	$[\text{W}(\text{CO})_6]$	$[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$	$[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$	$[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$
1757	1850	1977	2085	2190	2268 $[\text{cm}^{-1}]$

Im Vergleich dazu das ungebundene CO:  $\nu(\text{CO}) = 2143 \text{ cm}^{-1}$

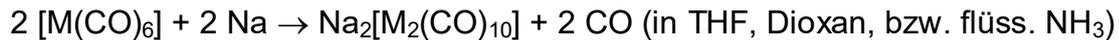
**Aktuelle Literatur zu Metallcarbonyl-Kationen:**

**Krossing et al. Angew. Chem. 2021, 133, 14926.**

## Metallcarbonylanionen („Carbonylmetallate“)

Literaturempfehlung dazu: Holleman/Wiberg (2007) S. 1799 ff.

Verbindungen, in denen diese Anionen vorkommen, wurden schon an mehreren Stellen der Vorlesung besprochen. Hier seien noch einige weitere Beispiele der Synthese und des Reaktionsverhaltens aufgeführt.



(M = Cr, Mo, W)



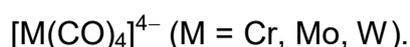
Redoxkondensation (Komproportionierung):



Auch so heteronukleare Metallcluster synthetisierbar:



*Hochreduzierte Carbonylmetallate* (Ellis):



Langezeit nicht bekannt waren einkernige Carbonylmetallate aus der 10. Gruppe.

Kürzlich präpariert wurde:  $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$

(vgl. N. Korber *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1678.)

## Metallcarbonylhydride („Metallcarbonylwasserstoffe“)

Literaturempfehlungen dazu: Holleman/Wiberg (2007) S. 1804-1809.

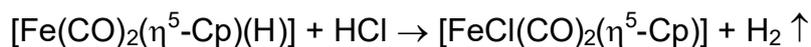
Elschenbroich (2008) S. 348-349

Diese Verbindungen wurden schon teilweise in der Vorlesung besprochen, vgl. Hieber-Basenreaktion bzw. Hydroformylierungsprozess am Dicobaltoctacarbonyl.

Generell wird beim Festlegen der Oxidationszahl in den Komplexen davon ausgegangen, dass der Hydridoligand auch als Hydrid angesehen wird (höhere Elektronegativität gegenüber dem Metall). Dieser Oxidationszahl-Formalismus sagt aber nichts über die chemische Reaktivität der Hydridspezies aus. Es wird dabei ein hydridisches Verhalten, inertes Verhalten bzw. protisches Verhalten beobachtet.

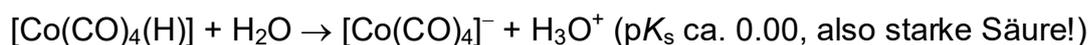
Zwei Beispiele sollen das verdeutlichen:

- In  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-Cp})(\text{H})]$  fungiert der Komplex als  $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -Hydridspender:



Das Anion  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-Cp})]^-$  ist als extrem nucleophiles Agens identifiziert worden, ist also stark basisch, das erklärt die leichte Reaktion des Hydridokomplexes mit  $\text{H}^+$  zu  $\text{H}_2$ .

- In  $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{H})]$  fungiert der Komplex als  $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -Protonenspende:

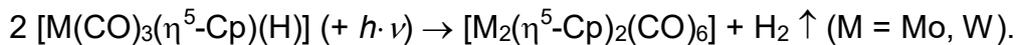


Im Gegensatz dazu ist das  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  eines der Metallcarbonylat-Ionen mit der schwächsten Nucleophilie (Basizität).

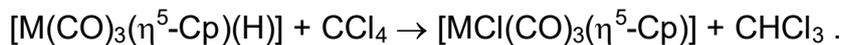
Zur spektroskopischen Charakterisierung von Hydridokomplexen eignet sich vor allem die  **$^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$** . Wie schon öfter erwähnt, geben sich diese Spezies mit Signalen im Hochfeldbereich (0 bis u.U.  $-30$  ppm) zu erkennen. Das ist i.d.R. unabhängig davon, ob Hydridspender, inerte Hydride oder Protonenspende vorliegen. Weiterhin ist es möglich, **M-H-Valenzschwingungen im IR-Spektrum** zu beobachten. Ungünstiger Weise liegen diese Banden im „Fenster“ der Carbonylbanden ( $2000$  bis  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ), und weisen eine nicht sehr große Intensität auf. Zudem lassen sich diese Banden von den Carbonylbanden durch Markierungsexperimente mittels Deuterium unterscheiden, da in den deuterierten Verbindungen diese Banden dann zu kleineren Wellenzahlen verschoben werden, u.U. bis zu  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Wiederum lassen sich auch die Carbonylbanden durch Anreicherung der Verbindungen mit dem  $^{13}\text{C}$ -Isotop zuordnen, ebenfalls Verschiebung der entsprechenden Banden zu kleineren Wellenzahlen.

### Weitere ausgewählte Reaktionen der Metallcarbonylhydride:

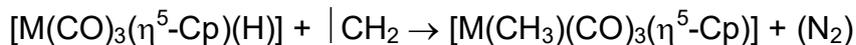
Photobestrahlung kann zur Eliminierung von Wasserstoff führen, z.B.:



Austausch des Hydrids durch Halogenidoliganden, z.B.:



Insertionsreaktionen (z.B. von Carbenen aus Diazomethan):



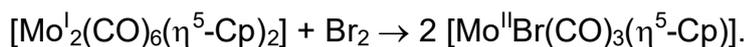
Somit können also auch Alkylkomplexe gewonnen werden.

### Metallcarbonylhalogenide

Die Synthese dieser Verbindungen wurde schon an vielen Stellen im Text angesprochen. Die Synthese kann aus Metallcarbonylen (oder deren Komplexen) mit den Halogenen selbst erfolgen, z.B.:



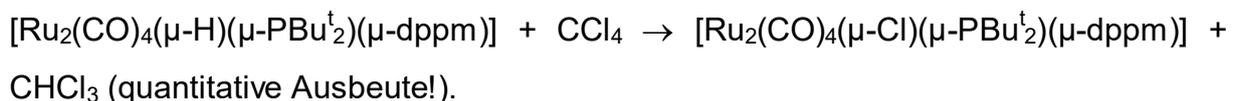
oder



Als Chlorierungsreagenzien können hier aber auch fungieren:

$\text{CCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  oder NCS (*N*-Chlorsuccinimid).

*Ein Beispiel für  $\text{CCl}_4$ :*



s. H.-C. Böttcher *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 597.

Strukturbild

Ende der Vorlesung: noch ein kurzer „Abstecher“ in die *Biometallorganische Chemie*.