

## Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe

ausschließlich  $\pi$ -Wechselwirkungen  
von Liganden- mit Metallorbitalen



Alken od.  
Olefin



Diolefin



Alkin od.  
Acetylen



Allyl



Cyclopenta-  
dienyl



Benzen

### Alkenkomplexe

- sehr häufig, Beispiele mit allen Übergangsmetallen
- wichtig in vielen katalytischen Reaktionen
- erstes Beispiel: 1827  $K[PtCl_3(CH_2CH_2)]$  Zeise-Salz

3.3 Alkenkomplexe

## Darstellung von Alkenkomplexen

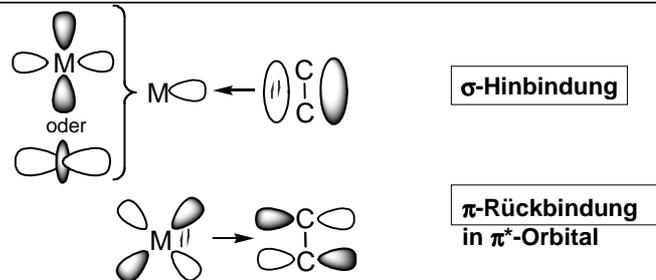
a) durch Substitution eines Liganden

b) Koordination an ungesättigte Komplexe

c) aus Metallsalzen und Alken in Gegenwart eines  
Reduktionsmittels

3.3 Alkenkomplexe

## Bindung in Alkenkomplexen: das Chatt-Dewar-Duncanson-Modell

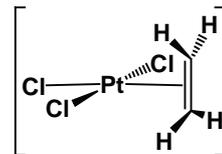


- Alken ist ein neutraler 2-Elektronendonor
- Alkene sind schwache Liganden für elektronenarmen Metalle (ähnlich CO)
- sowohl  $\sigma$ -Hin- wie auch  $\pi$ -Rückbindung schwächen die C=C Bindung
- Abnahme der C=C Streckschwingung bei Koordination  
(freies  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$   $\nu$  1623  $\text{cm}^{-1}$ , bei Koordination 1500 – 1590  $\text{cm}^{-1}$ )
- Erniedrigung des Winkels am C-Atom bei Koordination ( $120^\circ \rightarrow 100^\circ$ )

3.3 Alkenkomplexe

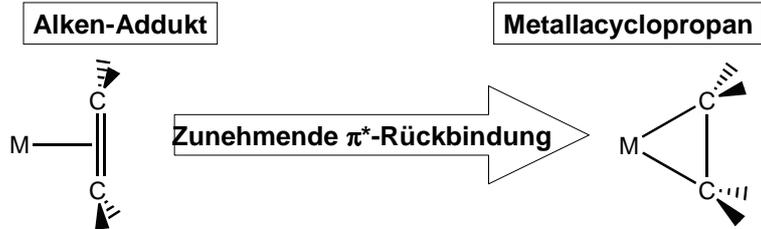
## Strukturelle Details in Alkenkomplexen am Beispiel des Zeise-Salzes

- Alken steht im rechten Winkel zur  $\text{PtCl}_3$ -Ebene
- C=C-Bindungslänge fast gleich wie in freiem Ethen  
koordiniert: 137 pm; frei: 135 pm
- Ethen nicht mehr planar  
Winkel zwischen den beiden  $\text{CH}_2$ -Ebenen:  $146^\circ$



3.3 Alkenkomplexe

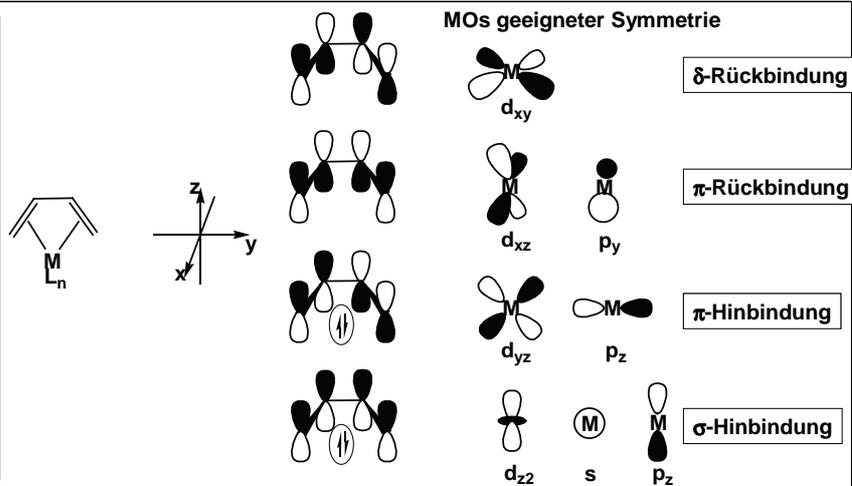
## Alken-Addukt vs. Metallacyclopropan



- im *Chatt-Dewar-Duncanson-Modell*: sehr starke  $\pi$ -Rückbindung führt zur Aufhebung der Doppelbindung
- $\pi$ -basische  $L_nM$ -Fragmente begünstigen eine starke Rückbindung
- elektronenziehende Substituenten an der Doppelbindung begünstigen eine starke Rückbindung

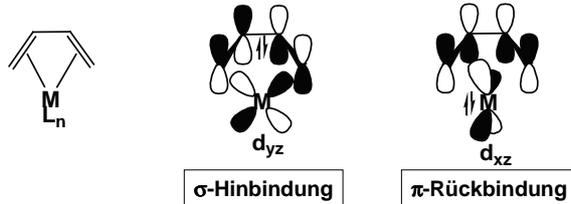
3.3 Alkenkomplexe

## Bindung in konjugierten Dialkenkomplexen

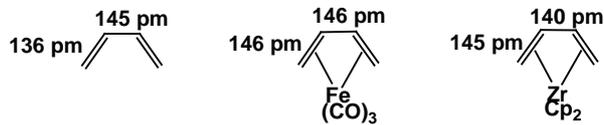


3.3 Alkenkomplexe

## Bindung in konjugierten Dialkenkomplexen



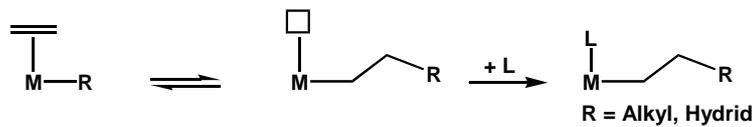
$\sigma$ -Hin- und  $\pi$ -Rückbindung führen zur Verkürzung der C-C-Einfachbindung und zur Verlängerung der C=C-Doppelbindung



3.3 Alkenkomplexe

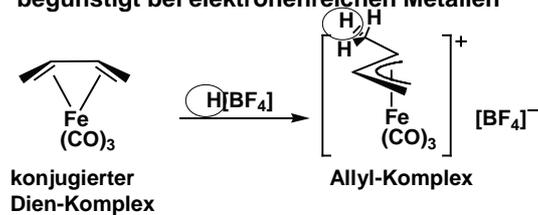
## Reaktionen mit Alkenkomplexen

### a) Einschub in Metal-Alkylbindung oder -Hydridbindung



### b) Reaktion mit Elektrophilen

begünstigt bei elektronenreichen Metallen



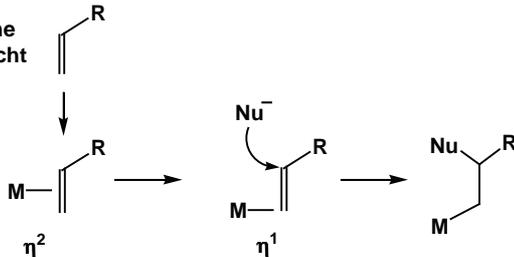
3.3 Alkenkomplexe

## Reaktionen mit Alkenkomplexen

### c) Reaktionen mit Nucleophilen unter Bildung von Alkylkomplexen

Elektronenreiche Alkene werden in der Regel nicht nucleophil angegriffen

Elektronenarmes Metal aktiviert das Alken



möglichst:

- hohe Oxidationsstufen
- positiv geladener Komplex
- elektronenziehende L.
- 18-Elektronenkomplexe

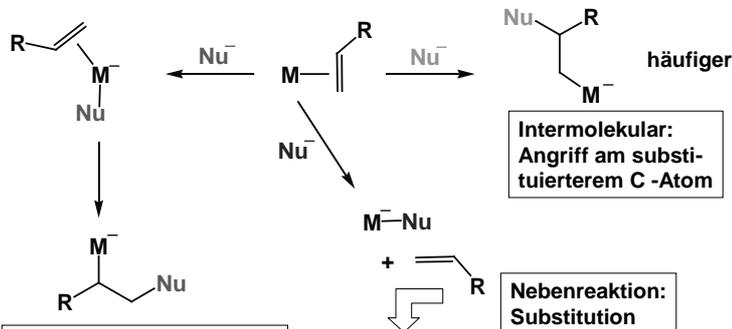
Bei nucleophilem Angriff „rutscht“ das Metal zum weniger substituierten Ende des Alkens

Das Nucleophil greift am substituierten Ende des Alkens an

3.3 Alkenkomplexe

## Reaktionen mit Alkenkomplexen

### d) Reaktionen mit Nucleophilen unter Bildung von Alkylkomplexen



Intramolekular (Insertion): Angriff am weniger substituierten C-Atom

häufiger  
Intermolekular: Angriff am substituierten C-Atom

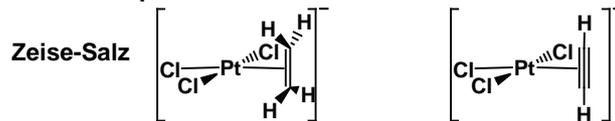
Nebenreaktion: Substitution

Nucleophiler Angriff nur an mono- und disubstituierten Alkenen, sonst wird Substitution beobachtet

3.3 Alkenkomplexe

## Alkin- (oder Acetylen)komplexe

- Alkinkomplexe verhalten sich ähnlich zu Alkenkomplexen



Unterschiede:

- C-Atome in Alkinen sind elektronegativer
- Alkine haben eine höhere  $\pi$ -Akzeptorstärke
- können Alkene verdrängen



Alkin



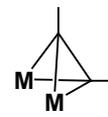
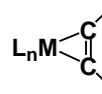
Metallacyclopropen

- Alkine haben zwei  $\pi$ - und zwei  $\pi^*$ -Molekülorbitale (orthogonal zueinander)

3.3 Alkinkomplexe

## Koordinationsarten von Alkinen

Koordinationsarten



Zähnigkeit des Liganden

1

2

2

4

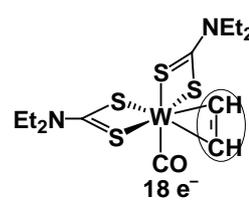
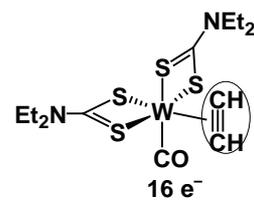
Elektronendonator

2

4

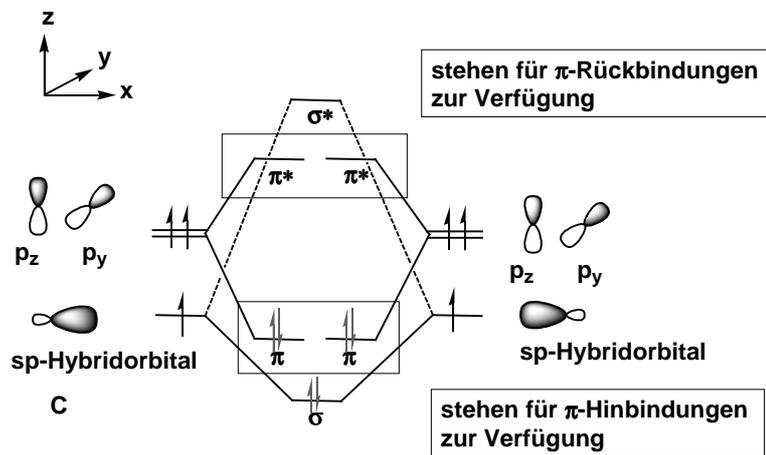
4

4



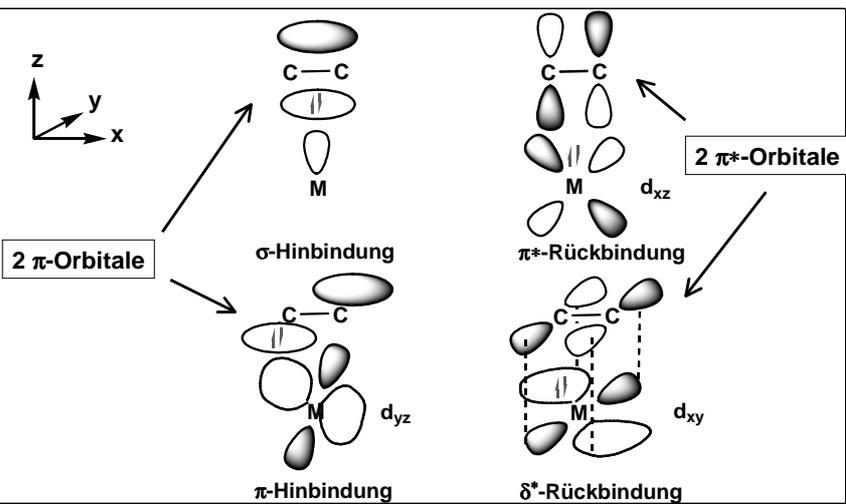
3.3 Alkinkomplexe

## Molekülorbitalschema von Alkinen



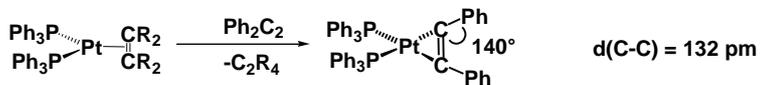
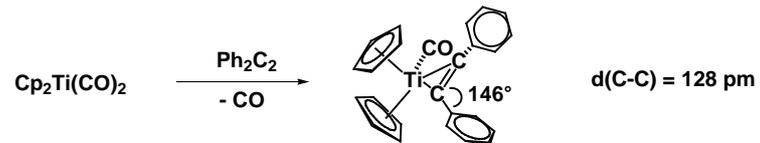
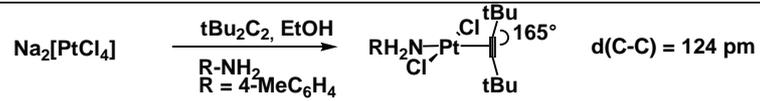
3.3 Alkinkomplexe

## Bindung in Alkinkomplexen



3.3 Alkinkomplexe

## Alkin als ein- bzw. zweizähliger Ligand



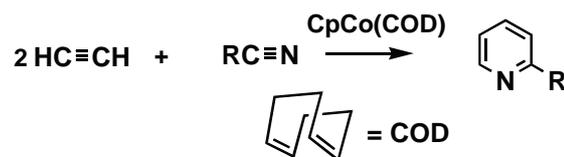
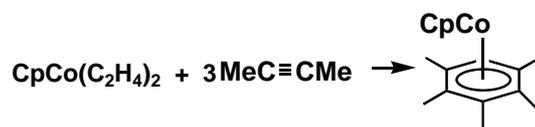
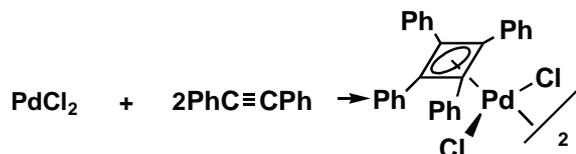
freies  $\text{C}_2\text{H}_2$ :  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2190 - 2260 \text{ cm}^{-1}$   
 $d(\text{C}\equiv\text{C}) = 120 \text{ pm}$

(Vergleich: freies  $\text{C}_2\text{H}_4$ :  $d(\text{C}=\text{C}) = 134 \text{ pm}$ )

| Komplex | $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) [\text{cm}^{-1}]$ |
|---------|--|
| 1       | 2028   |
| 2       | 1780   |
| 3       | 1750   |

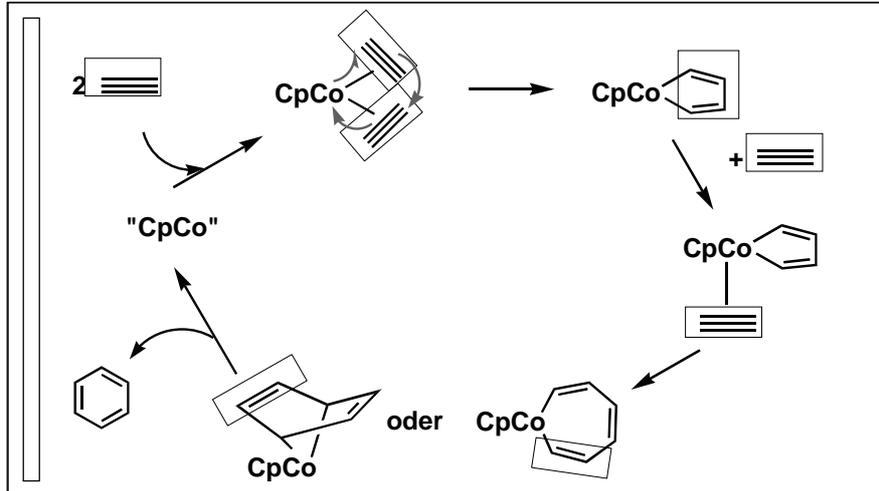
3.3 Alkinkomplexe

## Reaktivität von Alkinkomplexen: Cyclooligomerisierung



3.3 Alkinkomplexe

## Trimerisierung unter Bildung von Metallacyclopentadien



3.3 Alkinkomplexe

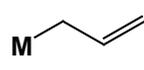
## Allylkomplexe

### Elektronenzahl



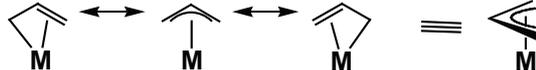
Allylanion: 4  $\pi$ -Elektronen

### Haptizität



$\eta^1$ -Allyl

- $\sigma$ -Allylkomplex
- 2-Elektronendonator

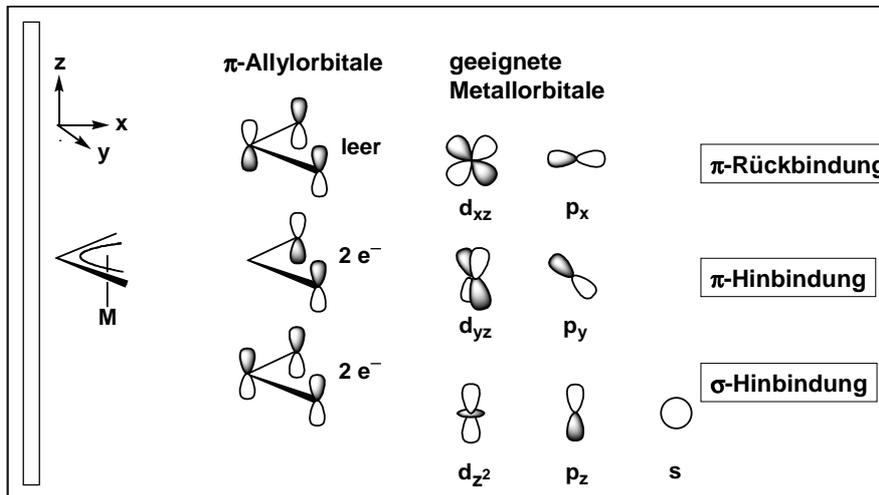


$\eta^3$ -Allyl

- $\pi$ -Allylkomplex
- 4-Elektronendonator

3.4 Allylkomplexe

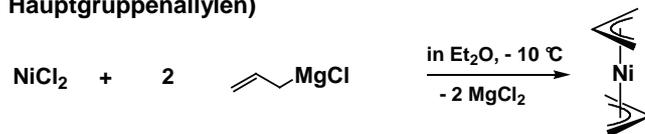
## Allylkomplexe: Bindung



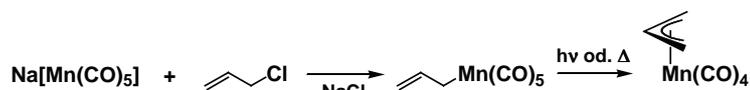
3.4 Allylkomplexe

## Allylkomplexe: Darstellung

- a) Allylierung von Metallhalogeniden (mit Allylgrignard oder andern Hauptgruppenallylen)



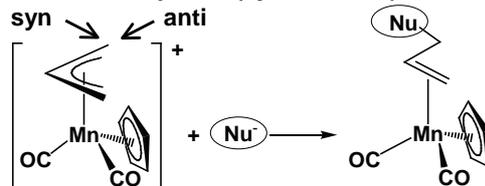
- b) Substitution eines Carbonylmetallats mit einem Allylhalogenid



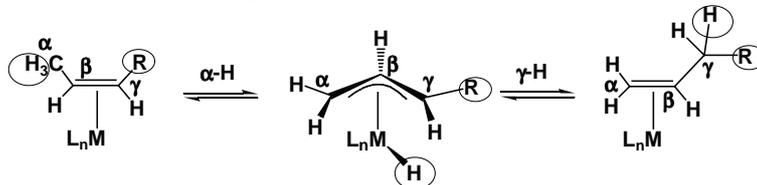
3.4 Allylkomplexe

## Allylkomplexe: Reaktivität

### a) Addition von Nucleophilen (syn-Addition)

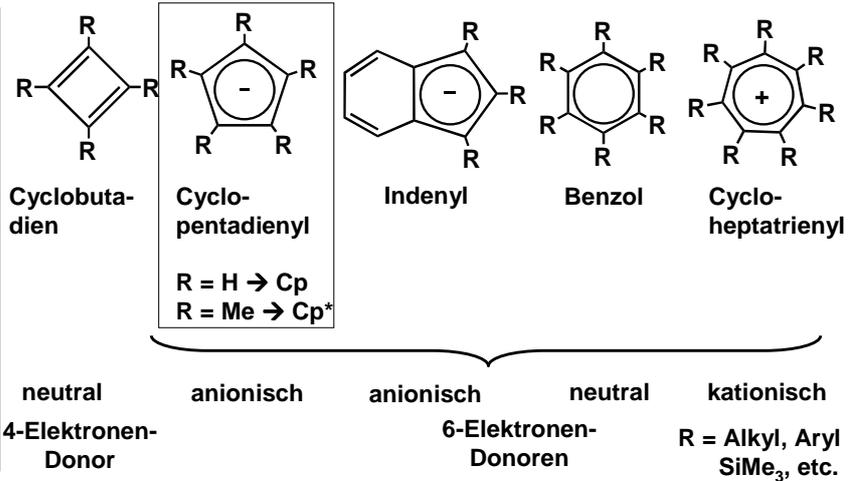


### b) Hydrid-Übertragung (Insertion)



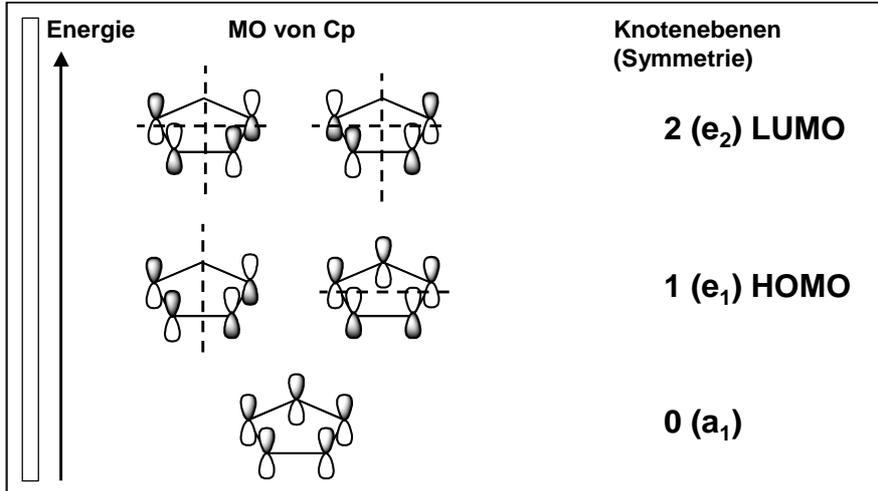
3.4 Allylkomplexe

## Zyklische $\pi$ -Liganden



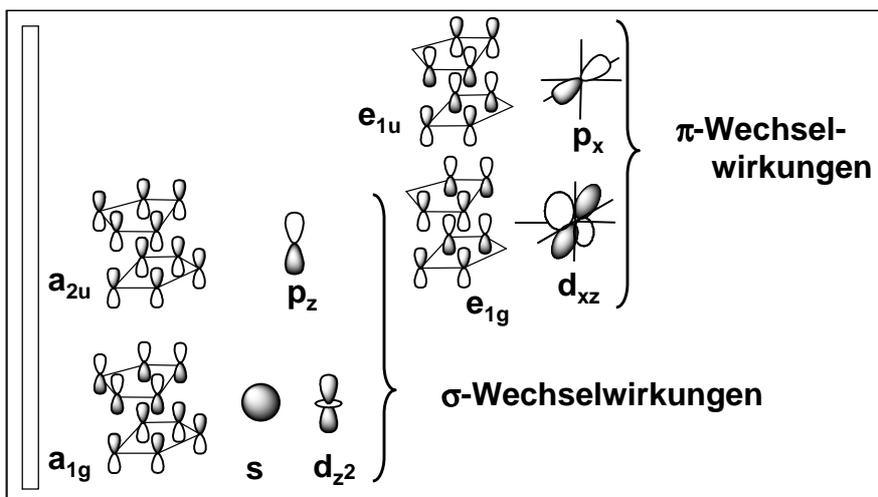
3.5 Cyclopentadienyl-Komplexe

## Molekülorbitale des Cp-Ligand



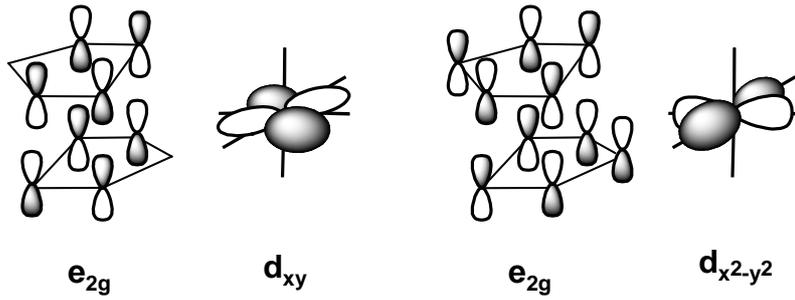
3.5 Cyclopentadienyl-Komplexe

## Linearkombinationen: $\sigma$ - und $\pi$ -Wechselwirkungen



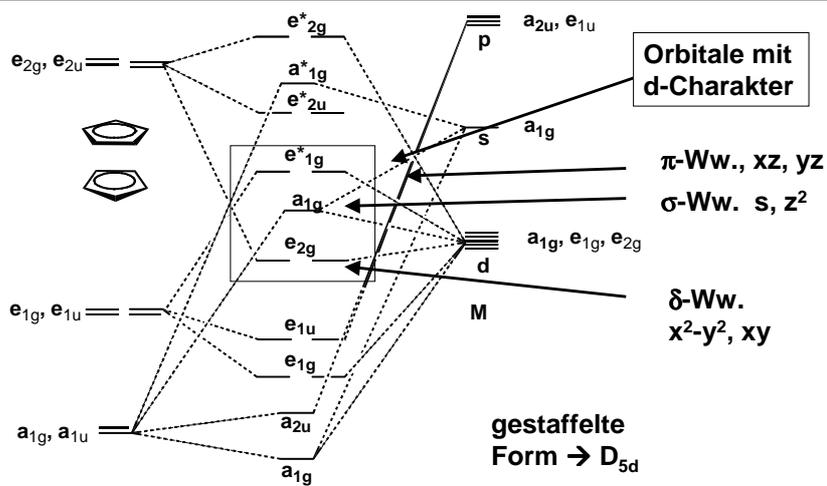
3.5 Cyclopentadienyl-Komplexe

## Linearkombinationen: $\delta$ -Wechselwirkungen



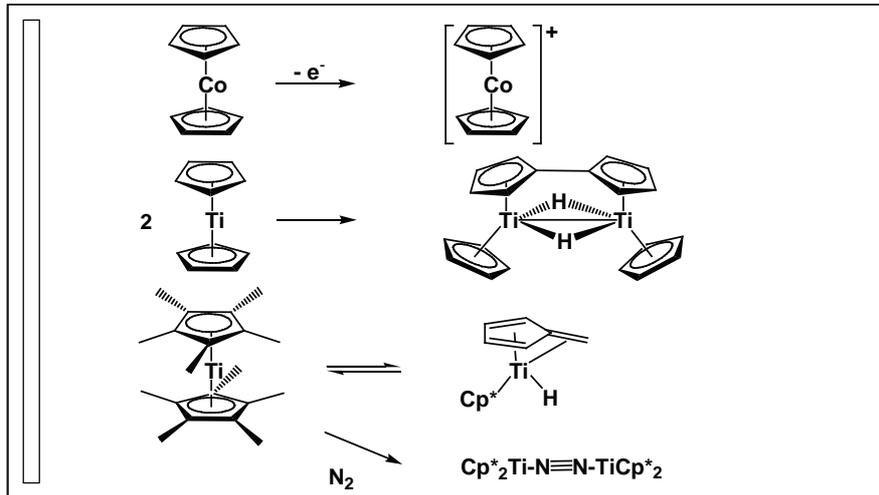
3.5 Cyclopentadienyl-Komplexe

## MO-Schema eines Metallocens



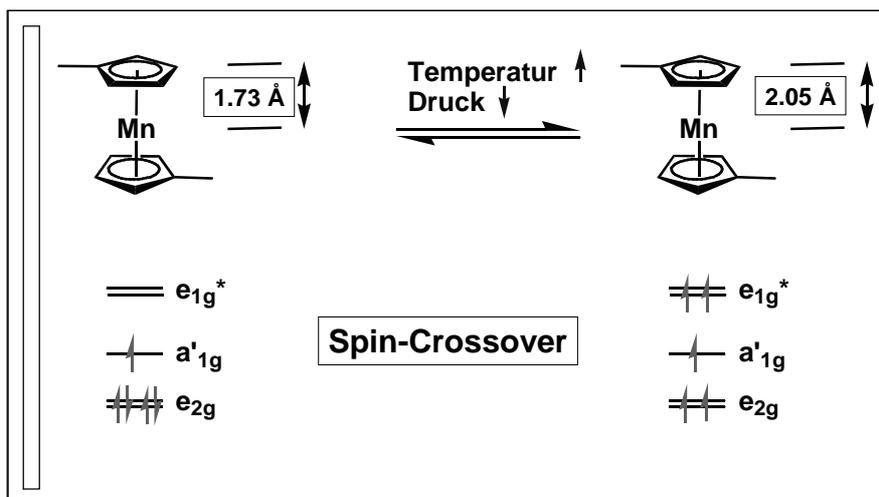
3.5 Cyclopentadienyl-Komplexe

## Beispiele von Metallocenen



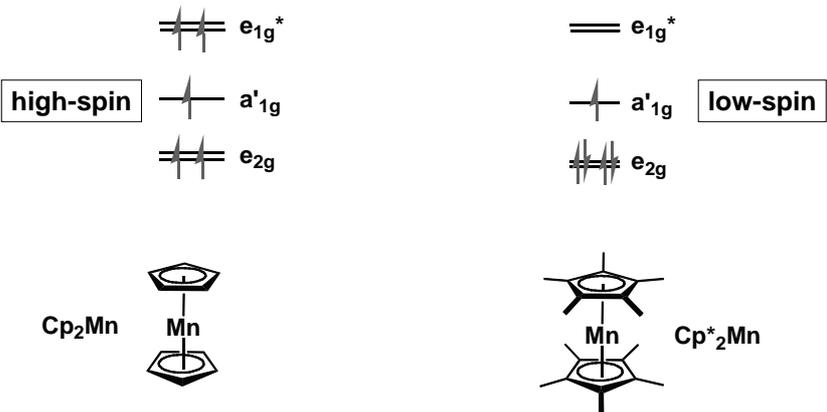
3.5 Cyclopentadienyl-Komplexe

## Einfluss von Temperatur und Druck auf die Elektronenkonfiguration



3.5 Cyclopentadienyl-Komplexe

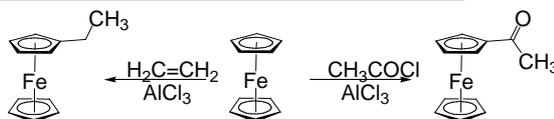
## Einfluss von Substituenten auf die Elektronenkonfiguration



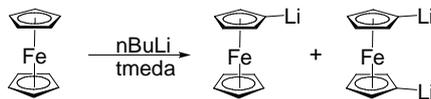
3.5 Cyclopentadienyl-Komplexe

## Reaktionen von Cp-Komplexen

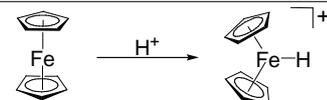
### Elektrophile Alkylierung und Acylierung am Cp-Ring



### Metallierung von Ferrocen mit starken Basen

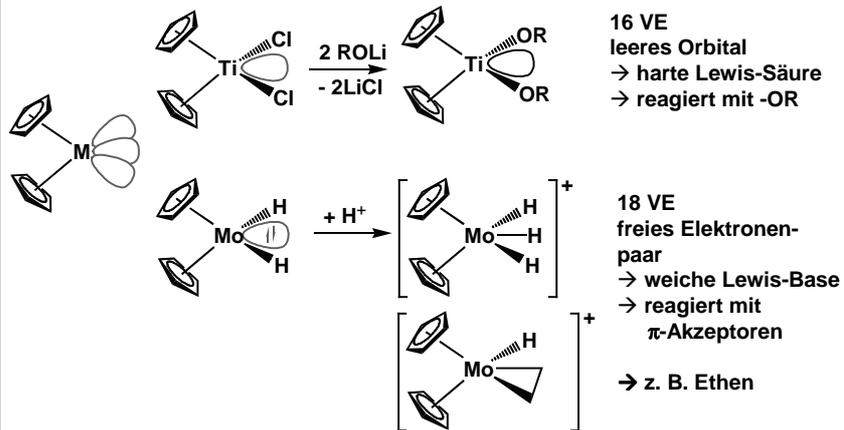


### Protonierung von Ferrocen mit starken Säuren



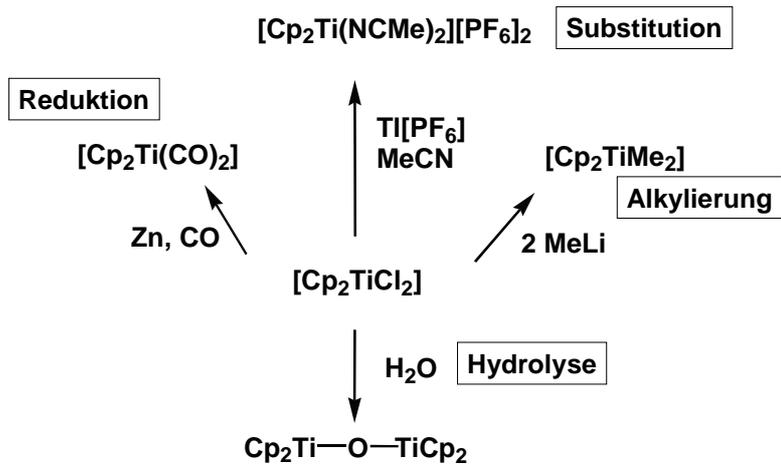
3.5 Cyclopentadienyl-Komplexe

## Gewinkelte Metallocene



3.5 Cyclopentadienyl-Komplexe

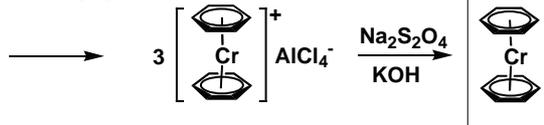
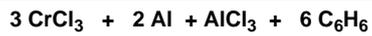
## Cp als "spectator ligand"



3.5 Cyclopentadienyl-Komplexe

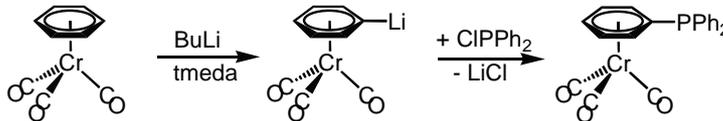
## $\pi$ -Benzol-Komplexe

### Darstellung: Friedel-Crafts-Reaktion



analoge Synthese mit M = V, Mo, W, Re  
Fe, Ru, Os  
Co, Rh, Ir, Ni

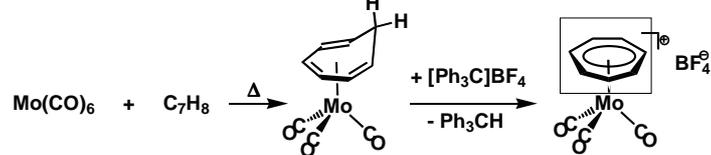
### Reaktivität: Metallierung des Arens durch Koordination erleichtert



3.5 Komplexe mit zyklischen  $\pi$ -Liganden

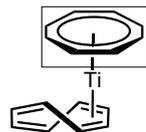
## $\pi$ -Aren-Komplexe

### Cycloheptatrienyl-Komplexe (Tropylium)

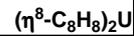
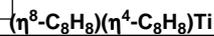
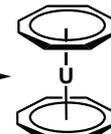
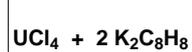


- $\text{C}_7\text{H}_7^+$
- 6-Elektronen-Donor

### Cyclooctatrenyl-Komplexe (COT)



$\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ , planar, 10- $e^-$ -Donor  
frühe Übergangsmetalle  
Lanthanoide und Actinoide  
 $\text{C}_8\text{H}_8$ , gewellt



3.5 Komplexe mit zyklischen  $\pi$ -Liganden