

Metallorganische Chemie und Katalyse der Übergangsmetalle

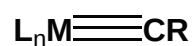
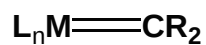
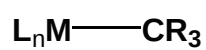


Nadia C. Mösch-Zanetti

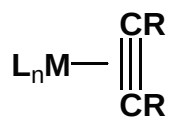
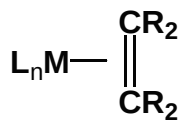
Institut für Anorganische Chemie der
Universität Göttingen

Inhalt

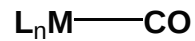
Mindestens eine Metall-Kohlenstoffbindung



Alkyle, Carbene,
Carbine



Alkene, Alkine



Carbonyle



zyklische
 π -Liganden

Inhalt

1. Historisches

2. Bindungsmodelle

- 2.1 MO-Schemata für Komplexe mit σ - und π -Liganden
- 2.2 Die 18-Elektronenregel
- 2.3 Isolobalanalogien

3. Ausgewählte Stoffklassen

- 3.1 Carbonylkomplexe
- 3.2 Alkyl-, Carben-, Carbinkomplexe
- 3.3 Alken-, Alkinkomplexe
- 3.4 Allylkomplexe
- 3.5 Komplexe mit zyklischen π -Liganden
 - 3.5.1 Cyclopentadienyl-Komplexe
 - 3.5.2 Komplexe mit anderen zyklischen π -Liganden)

Inhalt

4. Elementarreaktionen metallorganischer Verbindungen

- 4.1 Ligandensubstitutionsreaktionen (dissoziativ und assoziativ)
- 4.2 Oxidative Addition und reduktive Eliminierung
- 4.3 Insertionsreaktionen
- 4.4 α - und β -H-Eliminierungen
- 4.5 Reaktivität an koordinierten Liganden (nukleophiler, elektrophiler Angriff)

5. Homogene Katalyse

- 5.1 CO-Chemie: Hydroformylierung, Carbonylierung (Monsanto-Verfahren)
- 5.2 Olefin-Chemie: Isomerisierung, Hydrierung, Metathese, Polymerisation, Oxidation (Wacker-Verfahren)

Empfohlene Lehrbücher



Organometallchemie
Ch. Elschenbroich
A. Salzer
Teubner 1993



Organometallics 1 and 2
Manfred Bochmann
Oxford Chemistry Primers 1994



Moderne Anorganische Chemie
E. Riedel (Hrsg.)
de Gruyter 2003

Historisches

- 1760 Cadetsche Flüssigkeit
entdeckt durch Zufall von
Louis-Claude Cadet de Gassicourt
enthält u. a. Kakodyloxid $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$
erste metallorganische Verbindung
- 1827 Zeisesches Salz
entdeckt durch Zufall von dänischen Pharmazeuten W. C. Zeise
 $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$
erster π -Ethen-Komplex
- 1890 L. Mond entdeckt $\text{Ni}(\text{CO})_4$
erster binärer CO-Komplex
Mond-Verfahren zur Darstellung von reinem Nickel
- 1938 O. Roelen entdeckt die Cobalt-katalysierte Hydroformylierungen
erster kommerziell genutzter Prozess mit einem
löslichen Übergangsmetall-Katalysator $\rightarrow$ homogene Katalyse
- 1951 gleichzeitige Entdeckung des Ferrocens durch Kealy and Pauson (GB) und Miller (USA)
erster Sandwich-Komplex
- 1955 J. Halpern beginnt mit Studien zum Mechanismus der
homogenen Hydrierung von Olefinen
K. Ziegler, G. Natta entdecken die Polymerisation von Olefinen

1. Historisches

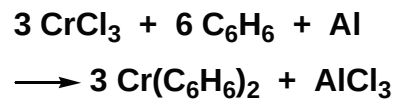
Historisches



Dibenzolchrom

Exponat im
,Deutschen Museum Bonn‘

1956 synthetisiert von
Walter Hafner, einem Mitarbeiter
von Prof. E. O. Fischer

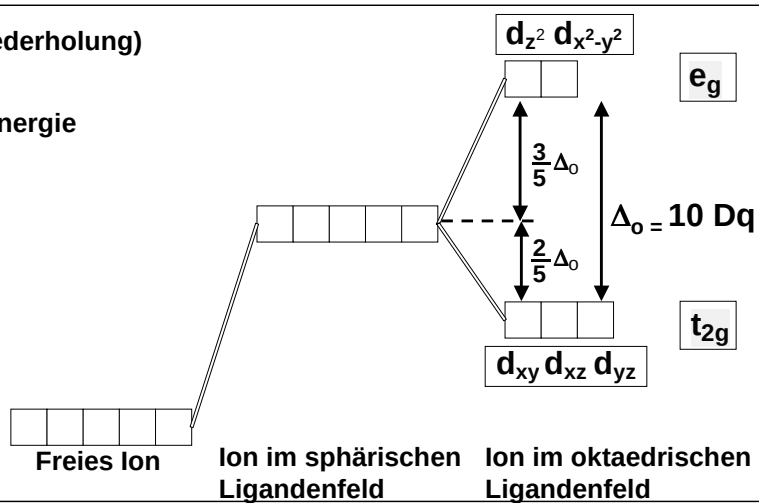


1. Historisches

d-Orbitale im oktaedrischen Feld

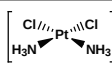
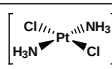
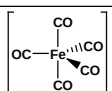
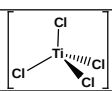
(Wiederholung)

Energie



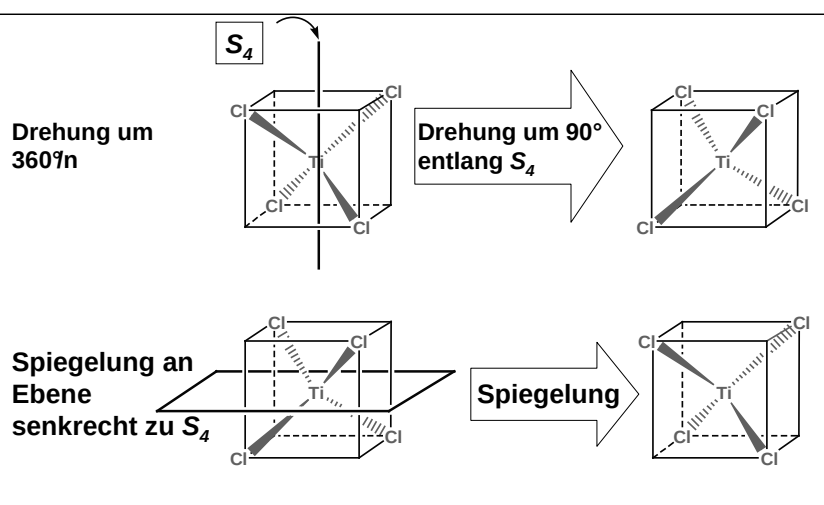
2. Bindungsmodelle

Symmetrieelemente

Symmetrieelement	Symbol	Beispiel
Spiegelebene	σ	 3 σ
Inversionszentrum	i	 3 σ, 1 i
Drehachsen	C_n	 1 C_3, 3 C_2
Identität	E	
Drehspiegelachsen	S_n	 4 C_3, 3 C_2, 6 S_4, 6 σ

2. Bindungsmodelle

Drehspiegelachse



2. Bindungsmodelle

Zuordnung der Punktgruppe: Beispiel *cis*-[MA₂B₂]

Charaktertafel für die Punktgruppe C_{2v} :

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z^2
A_2	1	1	-1	-1	xy
B_1	1	-1	1	-1	xz
B_2	1	-1	-1	1	yz

z. B. quadr.-planarer
Komplex des Typs
[MA₂B₂]:



2. Bindungsmodelle

Symmetriesymbolik der irreduziblen Darstellungen

Symbol	A, a	eindimensional Darstellung, symmetrisch bzgl. Drehung um die Hauptachse, rotationssymmetrisch
	B, b	eindimensional Darstellung, antisymmetrisch bzgl. Drehung um die Hauptachse
	E, e	zweidimensionale Darstellung, zweifach entartet, in Molekülen mit einer Drehachse C_n und $n \geq 3$
	T, t	dreidimensionale Darstellung, dreifach entartet in Molekülen mit mehr als einer C_3 -Achse
		(Grossbuchstaben für Mehrelektronenzustände Kleinbuchstaben für Orbitale)
Index, unten	1	symmetrisch bzgl. σ_v oder einer C_2 -Achse senkrecht zur Hauptachse
	2	antisymmetrisch bzgl. σ_v oder einer C_2 -Achse senkrecht zur Hauptachse
	g	symmetrisch bzgl. eines Symmetriezentrums i
	u	antisymmetrisch bzgl. eines Symmetriezentrums i
Index, oben	'	symmetrisch bzgl. σ_h , wenn kein Symmetriezentrum vorliegt
	''	antisymmetrisch bzgl. σ_h , wenn kein Symmetriezentrum vorliegt
	+	symmetrisch bzgl. σ_v im linearen Molekül
	-	antisymmetrisch bzgl. σ_v

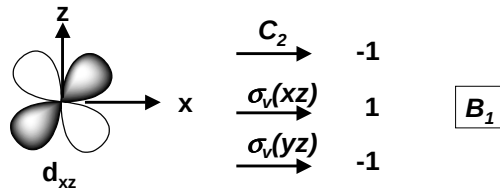
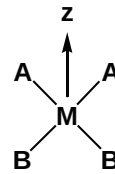
2. Bindungsmodelle

Beispiel: Transformation des d_{xz} -Orbitals in der Punktgruppe C_{2v}

Charaktertafel für die Punktgruppe C_{2v} :

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z^2
A_2	1	1	-1	-1	xy
B_1	1	-1	1	-1	xz
B_2	1	-1	-1	1	yz

z. B. quadr.-planarer Komplex des Typs $[MA_2B_2]$:



2. Bindungsmodelle

Charaktertafel für reguläres Oktaeder

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$z^2, x^2 - y^2$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	xy, xz, yz
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

2. Bindungsmodelle

Molekülorbital-Theorie

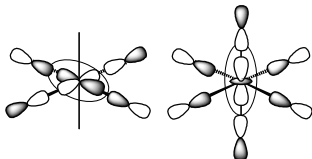
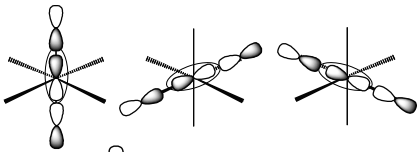
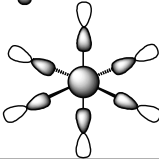
Grundgedanke

es wird für jedes Metallvalenzorbital eine Überprüfung durchgeführt, ob und wenn ja mit welcher Kombination der Ligandenorbitale eine Wechselwirkung stattfinden kann

(Wiederholung)

2. Bindungsmodelle

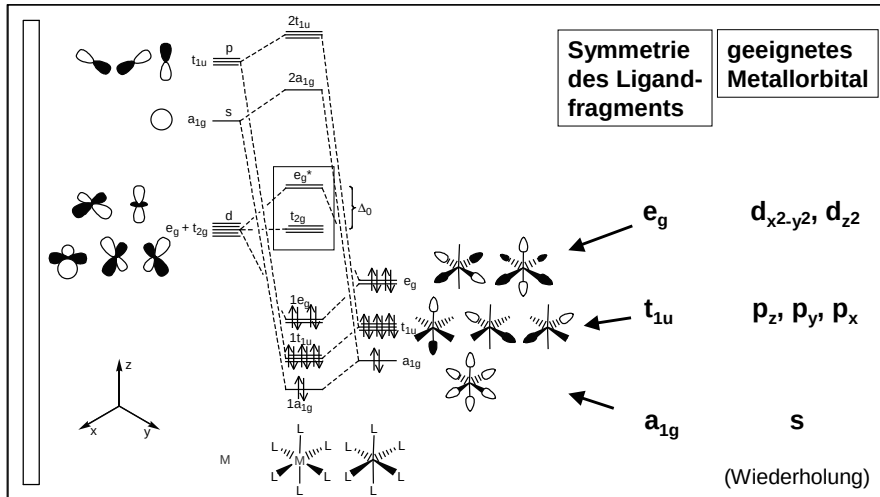
Wechselwirkung - Kombinationen von Ligandenorbitalen mit Metallvalenzorbitalen

Metallorbital	Symbol aus Gruppentheorie
	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ e_g
	p -Orbitale t_{1u}
	s -Orbital a_{1g}

(Wiederholung)

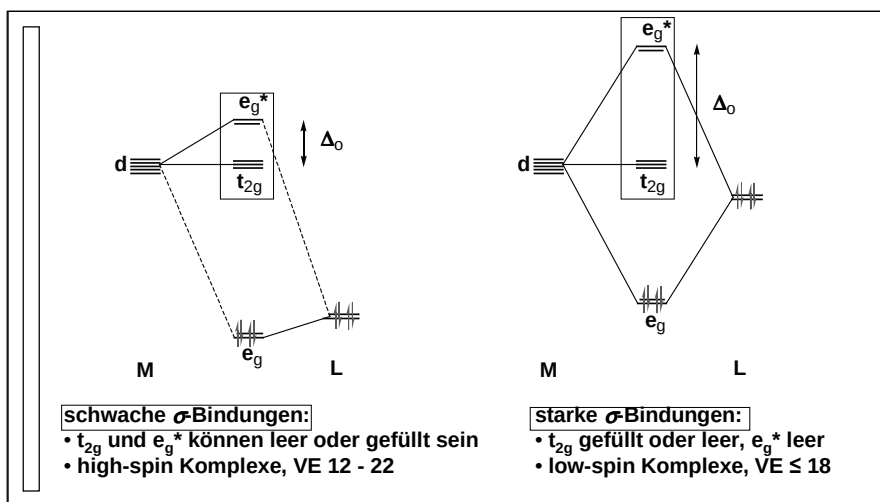
2. Bindungsmodelle

MO-Schema eines oktaedrischen Komplexes mit reinen σ -Liganden



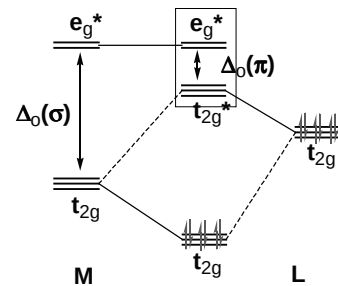
2. Bindungsmodelle

d -Orbitalaufspaltung in einem σ -Komplex in Abhängigkeit der Stärke der M-L-Orbitalwechselwirkung



2. Bindungsmodelle

d-Orbitalaufspaltung in einem Komplex mit σ -Donor- und π -Donorliganden

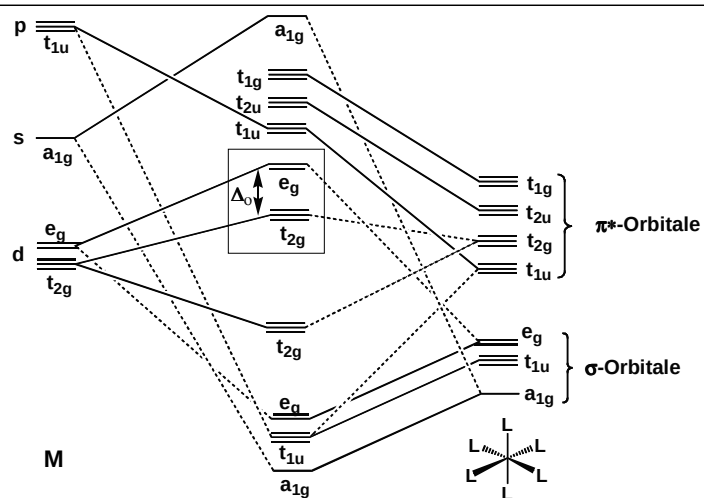


σ -Donor, π -Donor:

- möglichst geringe e⁻-Zahl des M
- frühe Übergangsmetalle
- hohe Oxidationsstufen

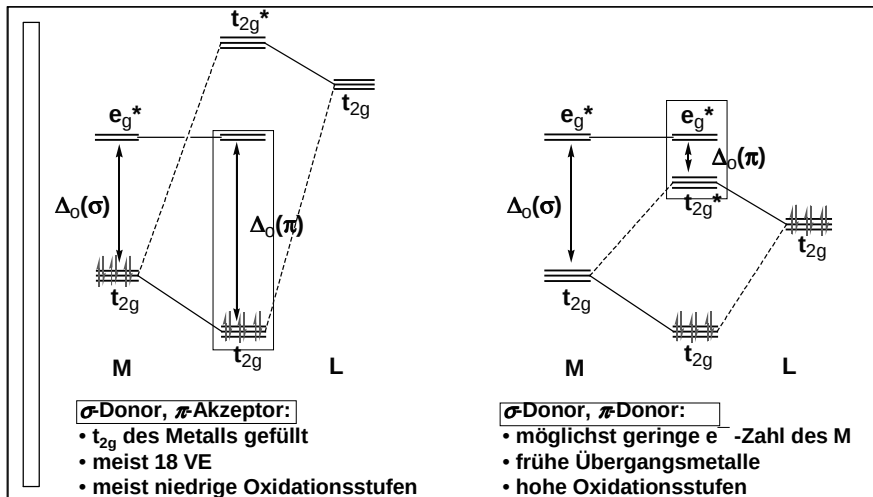
2. Bindungsmodelle

MO-Schema für einen σ -Donor-, π -Donor-Komplex



2. Bindungsmodelle

d-Orbitalaufspaltung in einem Komplex mit σ -Donor und π -Akzeptor- bzw. π -Donorliganden



2. Bindungsmodelle

Vorteile der MO-Theorie

gegenüber der Valenzbindungstheorie

→ 19- und höhere Elektronenkomplexe lassen sich erklären

gegenüber der Ligandenfeldtheorie

→ Aussage bezüglich bindenden und antibindenden Charakter

→ Erklärung für die spektrochemische Reihe

2. Bindungsmodelle

Deutung der spektrochemischen Reihe

↪ high-spin Komplexe

σ -Donoren

$\text{H}_2\text{O} < \text{OH}^- < \text{NH}_3 < \text{RNH}_2 < \text{py}, \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- <$

$\text{SO}_3\text{H}^- < \text{CH}_3^-, \text{C}_6\text{H}_5^- < \text{H}^-, \text{PR}_3 < \text{C}_2\text{H}_4 < \text{CN}^-$

π -Akzeptoren

low-spin Komplexe ↩

2. Bindungsmodelle