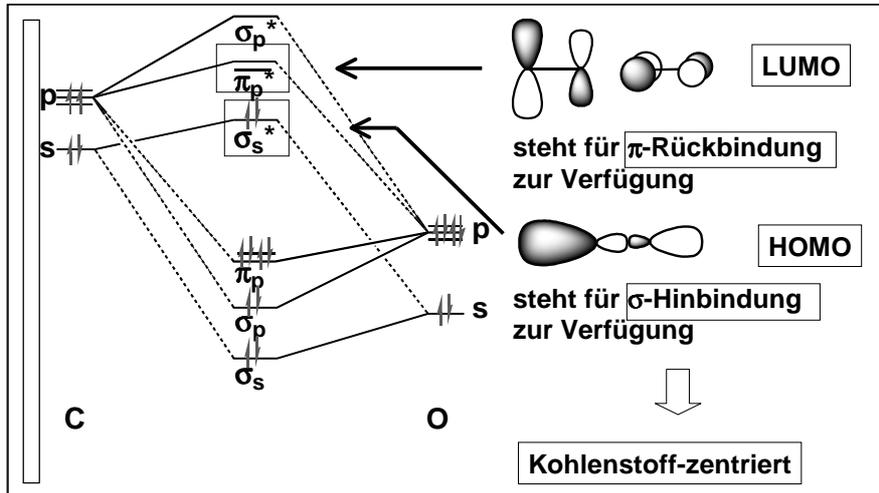
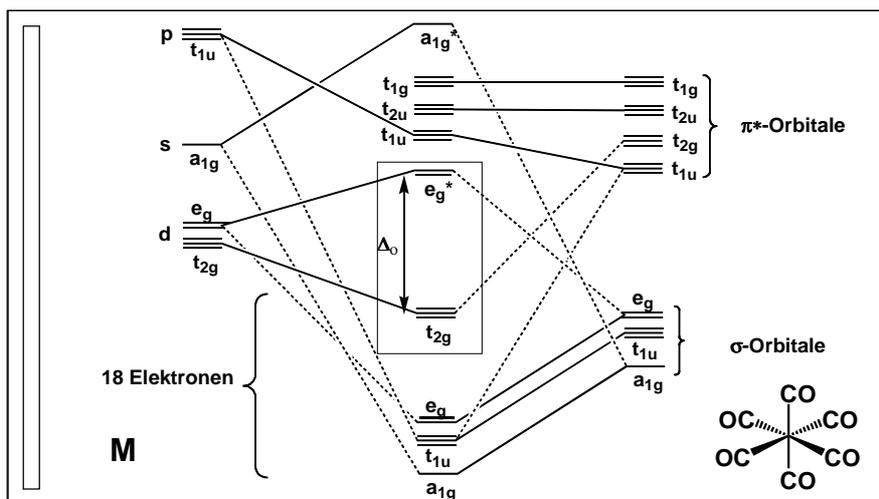


MO-Energiediagramm von CO



3.1 Carbonylkomplexe

MO-Schema eines $M(\text{CO})_6$ -Komplexes



3.1 Carbonylkomplexe

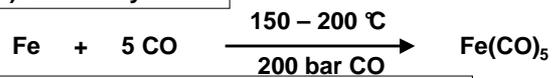
Binäre einkernige Metallcarbonyle

4	5	6	7	8	9	10	11
-	V(CO) ₆	Cr(CO) ₆	-	Fe(CO) ₅	-	Ni(CO) ₄	-
-	-	Mo(CO) ₆	-	Ru(CO) ₅	-	-	-
-	-	W(CO) ₆	-	Os(CO) ₅	-	-	-

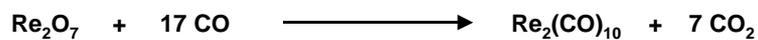
3.1 Carbonylkomplexe

Darstellung von Carbonylkomplexen

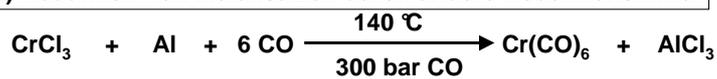
a) Direkte Synthese



b) Reduktion von Metalloxiden durch CO



c) Reduktion von Metallsalzen durch andere Reduktionsmittel



d) Bildung von polynuklearen Carbonylkomplexen



3.1 Carbonylkomplexe

Anionische Carbonylkomplexe

Anionische Carbonylkomplexe = Carbonylmetallate

- hohe Bildungstendenz
- mononuklear: mono- oder dianionisch
- polynuklear: dianionisch (2 Elektronen ersetzen ein CO)

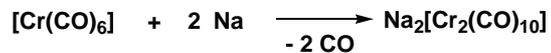
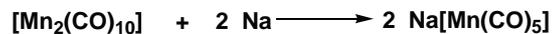
Beispiele



3.1 Carbonylkomplexe

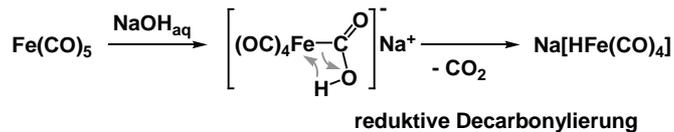
Darstellung anionischer Carbonylkomplexe

Darstellung durch Reduktion von Carbonylkomplexen



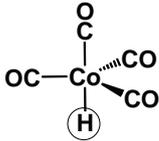
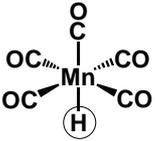
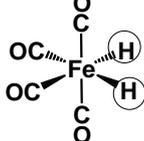
Darstellung durch nukleophilen Angriff auf koordinierten CO-Liganden

Pionierarbeiten durch Hieber → Hiebersche Basen



3.1 Carbonylkomplexe

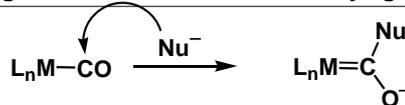
Carbonylhydride

Carbonylhydrid			
Aggregatzustand, mp	gelbe Flüssigkeit, -26 °C	farblose Flüssigkeit, -25 °C	farblose Flüssigkeit, -70 °C
Stabilität	> -26 °C Zers. in Co ₂ (CO) ₈ und H ₂	stabil bei rt	Gas bei rt > -10 °C Zersetzt.
sauer (pK _s)	stark (1)	schwach (7)	schwach (4,7;14)
¹ H-NMR	-10 ppm	-7,5 ppm	-11,5 ppm

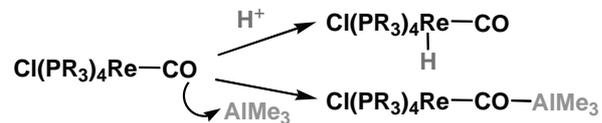
3.1 Carbonylkomplexe

Reaktionen von Carbonylkomplexen

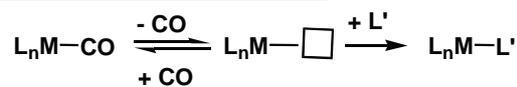
a) Nukleophiler Angriff des koordinierten Carbonylliganden



b) Elektrophiler Angriff des koordinierten Carbonylliganden

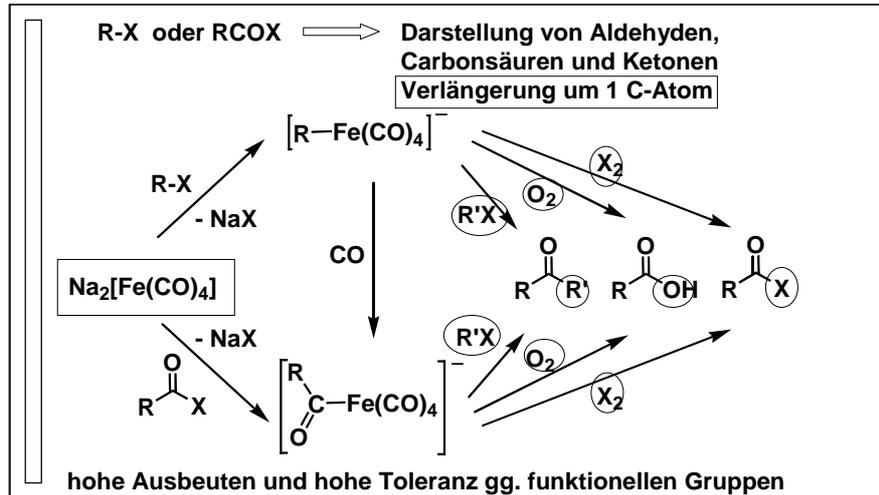


c) Substitution des Carbonylliganden



3.1 Carbonylkomplexe

Reaktionen mit dem Collman's Reagenz



3.1 Carbonylkomplexe

Isolobalanalogien

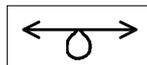
Definition:

Zwei Fragmente sind **isolobal**, wenn:

Anzahl, Energie und Gestalt der Grenzorbitale
und die darin enthaltene Anzahl der Elektronen

ähnlich – nicht identisch – sind.

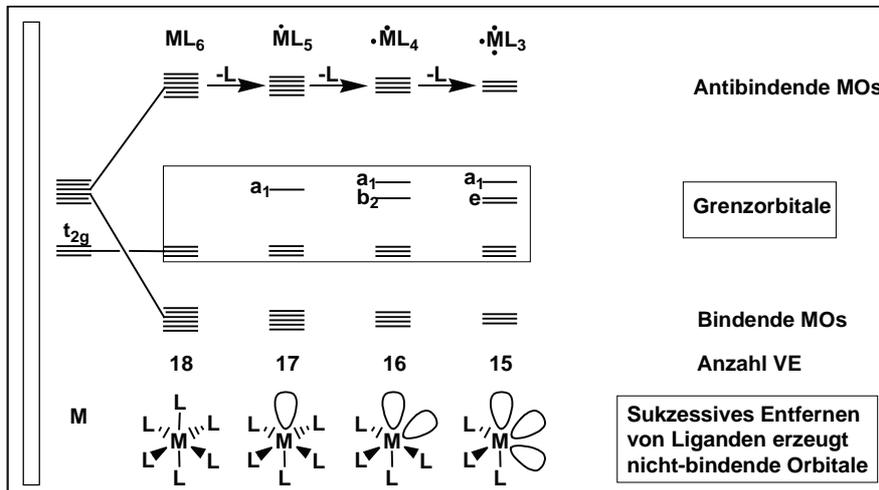
Symbol:



basierend auf MO-Berechnungen
entwickelt von R. Hoffmann 1982

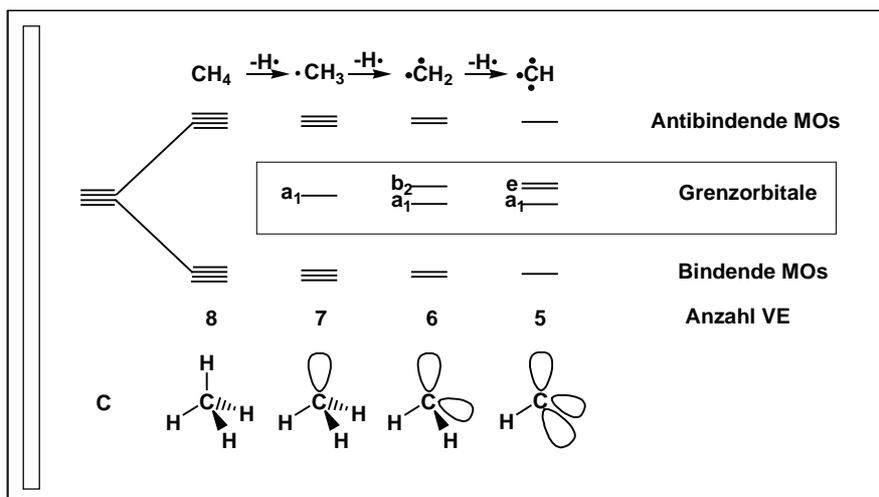
2.3 Isolobalanalogien

Isolobalanalogien: Grenzorbitale in metallorganischen Fragmenten ML_6 , ML_5 , ML_4 , ML_3



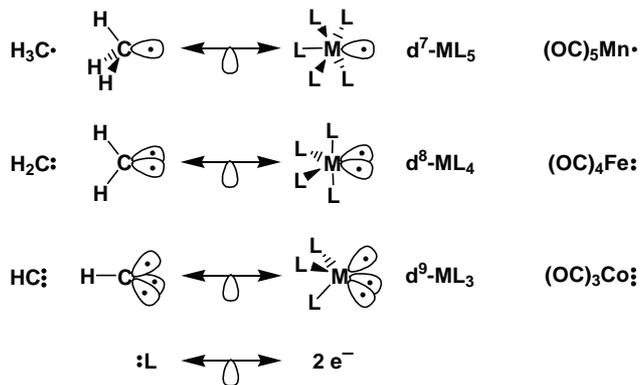
2.3 Isolobalanalogien

Isolobalanalogien: Grenzorbitale in organischen Fragmenten CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH



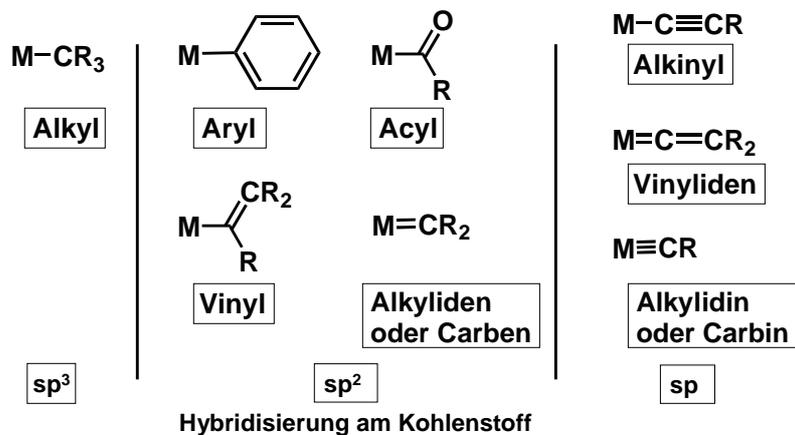
2.3 Isolobalanalogien

Isolobalanalogien: Beispiele



2.3 Isolobalanalogien

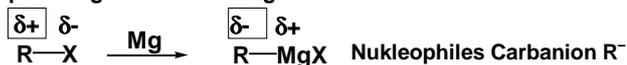
σ -Liganden mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff-Bindung



3.2 Alkylkomplexe

Metallalkyle können als stabilisierte Carbanionen betrachtet werden

Beispiel: Grignard-Verbindung



Kohlenstoff ist elektronegativer als jedes Metall des Periodensystems

Abhängig von Elektronegativitätsunterschied

Polare Alkyle:

RLi, RMgX, R₂Zn, R₃Al,
Alkylkomplexe mit frühen
Übergangsmetallen
→ elektropositive Metalle
→ Carbanion starkes Nukleophil
→ H₂O- und O₂-empfindlich

Kovalente Alkyle:

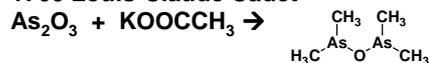
RHg⁺, RAuL,
Alkylkomplexe mit späten
Übergangsmetallen
→ weniger elektropositive Metalle
→ kinetisch stabilere Verbindungen

abnehmender nukleophiler Charakter des Carbanions

3.2 Alkylkomplexe

Frühe Entdeckung von Alkylkomplexen mit Hauptgruppenelement

- 1760 Louis-Claude Cadet



Kakodyloxid (griech.: kakos = stinkend)

- 1848 Edward Frankland
geplant: $2\text{EtI} + \text{Zn} \rightarrow 2\text{EtI} + \text{ZnI}_2$
gefunden: $2\text{EtI} + 2\text{Zn} \rightarrow \text{Et}_2\text{Zn} + \text{ZnI}_2$

Diethylzink

- 1900 Victor Grignard

Alkylmagnesium halogenide

In der Folge wurden von fast allen Hauptgruppenmetallen stabile Alkylkomplexe gefunden.

Alkylkomplexe mit Übergangsmetallen blieben selten bis ~ 1960

Warum?

3.2 Alkylkomplexe

Thermodynamische vs. kinetische Stabilität

thermodynamisch kinetisch	stabil inert	instabil labil
------------------------------	-----------------	-------------------

Metallorganische Verbindungen sind:

- oft thermodynamisch instabil
- in Gegenwart von Sauerstoff thermodynamisch instabil



Isolierbare metallorganische Verbindungen sind in den meisten Fällen als kinetisch stabil (inert) zu bezeichnen

SnMe ₄ : luftstabil	InMe ₃ : pyrophor und H ₂ O-empfindlich
ΔH _f ⁰ = -19 kJ/mol bei Oxidation wird 3590 kJ/mol frei → kinetisch stabilisiert	ΔH _f ⁰ = + 173 kJ/mol → sowohl instabil als auch labil
tetraedrisch, gut abgeschirmtes Sn wenig polare Bindung	polare Bindung, Elektronenlücke erlaubt Angriff des O ₂ Moleküls

3.2 Alkylkomplexe

Homolytische Spaltung

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
H																		He
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																	



Spaltung, da Metallradikal stabil ist

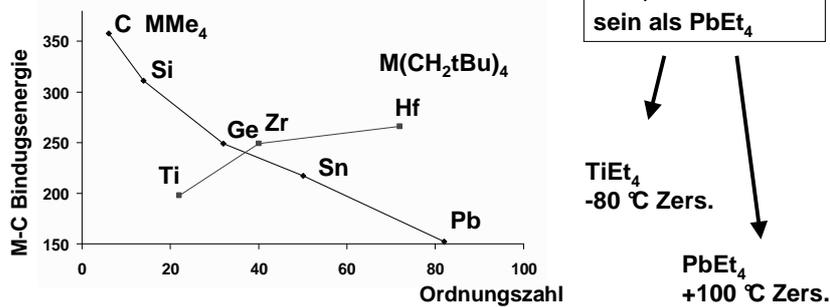
Spaltung, da Bindungen schwach sind

Grenzwerte: Spaltung > 200 °C oder h ν

3.2 Alkylkomplexe

Stabilität von Alkylkomplexen von Übergangsmetallen

- Die M-C Bindung ist schwächer als M-O, M-N oder M-X Bdg. → nützliche Eigenschaft für katalytische Reaktionen
- Bindungsenergie nimmt mit steigender Ordnungszahl zu
- sterische Effekte berücksichtigen
- ~ 150 – 300 kJ/mol



Kinetische Stabilität

PbEt₄

- 4 σ -Bdg. bilden ein Oktett
- alle Valenzorbitale gefüllt
- 5d-Schale gefüllt
- 6d- und σ^* -Orbitale energetisch zu hoch

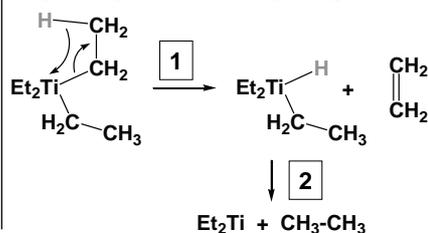
→ günstiger Zersetzungsweg:

homolytischer Bindungsbruch



TiEt₄

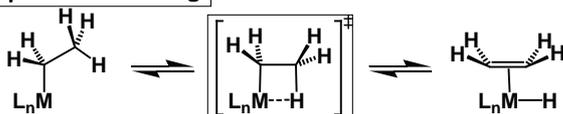
- unbesetzt 3d-Orbitale
- Wechselwirkung mit C-H-Bdg.
- kein homolytischer Bdgbruch
- günstiger Zersetzungsweg:



3.2 Alkylkomplexe

Stabile Alkylkomplexe durch Unterdrückung der β -H-Eliminierung

β -H-Eliminierung



Bildung des 4-gliedrigen Metallazyklus erfordert:

- planare M-C-C-H Anordnung
- freie Koordinationsstelle *cis* zur Alkylgruppe

Stabile Alkylkomplexe

- Alkyliganden ohne β -H-Atom
- Alkyliganden, bei welchen das β -H-Atom nicht erreichbar ist (aus geometrischen oder sterischen Gründen)
- Komplexe ohne freie Koordinationsstelle (18-Elektronen oder durch Blockierung mit andern Donorliganden)
- Alkylkomplexe kinetisch inerten Metallzentren
- sperrige Alkyliganden

3.2 Alkylkomplexe

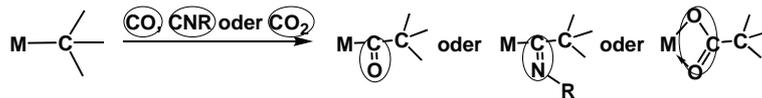
Darstellung von Alkylkomplexen

- Alkylierung von Metallhalogeniden
 - a) mit Grignard-Reagenzien RMgX
 - b) mit Alkylolithiumreagenzien RLi
 - c) andere Hauptgruppenorganyle z. B. Al_2Me_6
- Oxidative Addition von Alkylhalogeniden
- Olefin-Insertion in die Metallhydrid-Bindung

3.2 Alkylkomplexe

Reaktivität von Alkylkomplexen

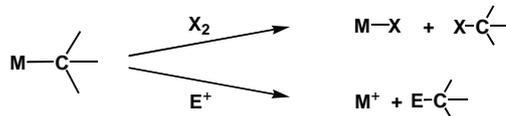
Einschub (Insertion) von ungesättigten Kleinmolekülen



Einschub (Insertion) von Alkenen oder Alkinen

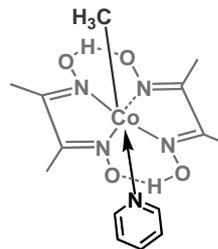
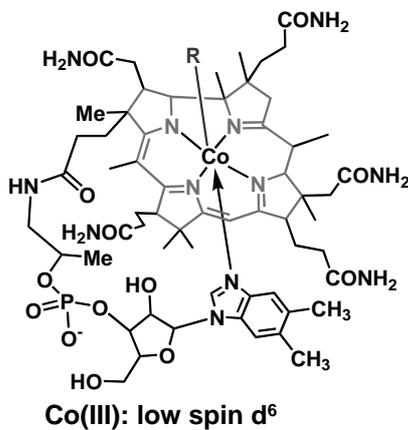


Spaltung durch Elektrophile



3.2 Alkylkomplexe

kinetisch inerte Co(III)-Komplexe: zum Beispiel Vitamin B₁₂

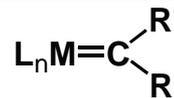


Modellverbindung:
Dimethylglyoxim-Komplex
luft- und wasserstabil

3.2 Alkylkomplexe

Carben- oder Alkylidenkomplexe

Komplexe mit einer
Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung



- Erstes Beispiel von E. O. Fischer:

1964 $[(CO)_5M=CR(OR')]$ M = Cr, Mo, W

1973 Nobelpreis für Chemie
"On the road to carbene and carbyne complexes"

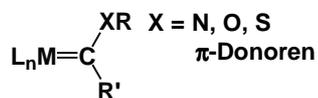
zusammen mit G. Wilkinson
"The long search for stable transition-metal alkyls"

3.2 Carbenkomplexe

Zwei Typen von Carbenkomplexen

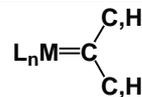
Unterscheidung entsprechend ihrem chemischen Verhalten

Elektrophiles Verhalten
Fischer-Carbene



- Metal in niedrigen Oxidationsstufen
- Metal-Carben Rückbindung ist schwach
- zusätzliche Liganden:
in der Regel π - Akzeptoren:
meist CO

Nukleophiles Verhalten
Schrock-Carbene

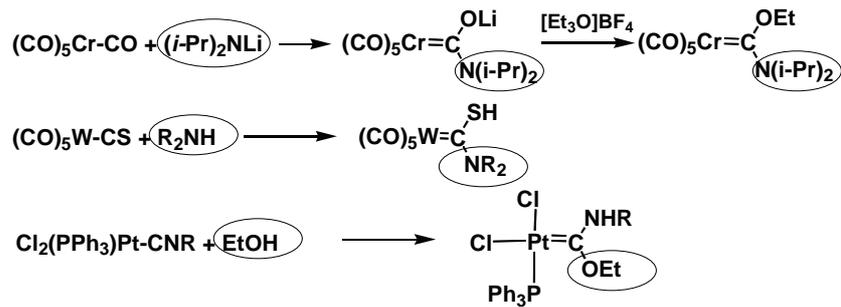


- Metal in hohen Oxidationsstufen
- Zusätzliche Liganden: Cp, Cl, OR

3.2 Carbenkomplexe

Darstellung von Fischer-Carbenen

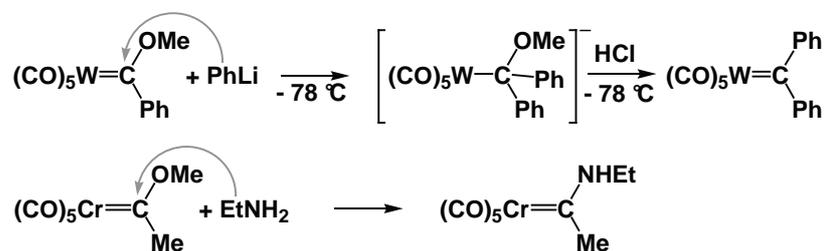
Nukleophiler Angriff auf koordinierte Liganden



3.2 Carbenkomplexe

Elektrophiler Charakter von Fischer-Carbenen

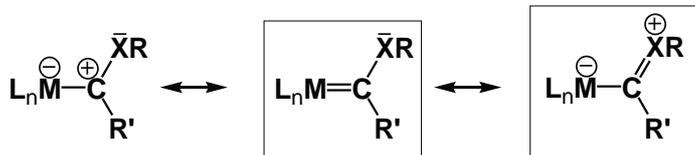
Nukleophiler Angriff am Carben C-Atom



3.2 Carbenkomplexe

Struktur von Fischer-Carbenen

- Carben C-Atom: trigonal-planar ($\sim sp^2$)
- M-C-Bindung: kürzer als eine M-C-Einfachbindung
länger als eine M-CO Bindung
- C-X-Bindung: kürzer als eine entsprechende
Einfachbindung



3.2 Carbenkomplexe

Spektroskopische Charakterisierung von Carbenkomplexen

Infrarot-Spektroskopie

$Cr(CO)_6$: $\nu(CO)$ Streckschwingung
2108 cm^{-1}

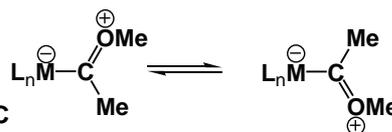
$(MeO)MeC=Cr(CO)_5$
trans zum Carbene: 1953

CO ist der bessere π -Akzeptor als das Carbene
Das Carbene ist der bessere σ -Donor als CO



NMR-Spektroskopie

M, C, X, R' coplanar:
→ 4 Resonanzen bei $-40^\circ C$



3.2 Carbenkomplexe

Schrock-Carbene

Seite von Dick Schrocks Laborbuch 1973

Prep. of TaP_5 ? ($P = CH_2tBu$)

Mol. wt (benzene) = 472

Geburt der Chemie der nukleophilen Carbene

Unterschrift

$TaP_3Cl_2 + 2 PLi \rightarrow (tBuCH_2)_3Ta=C(H)tBu$

3.2 Carbenkomplexe

Darstellung des ersten Alkyliden-Komplexes

Intramolekulare α -Deprotonierung durch α -H-Eliminierung

$(tBuCH_2)_3TaCl_2 + 2 tBuCH_2Li \xrightarrow{-2 LiCl} [(tBuCH_2)_3Ta-CH_2-CH_2-tBu]^\ddagger \rightarrow (tBuCH_2)_3Ta=C(H)tBu + tBuCH_3$

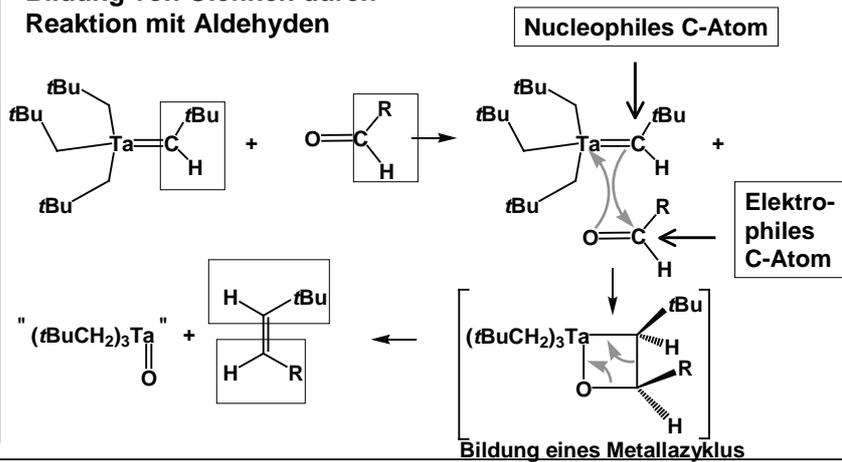
α -Kohlenstoff

α -H-Eliminierung

3.2 Carbenkomplexe

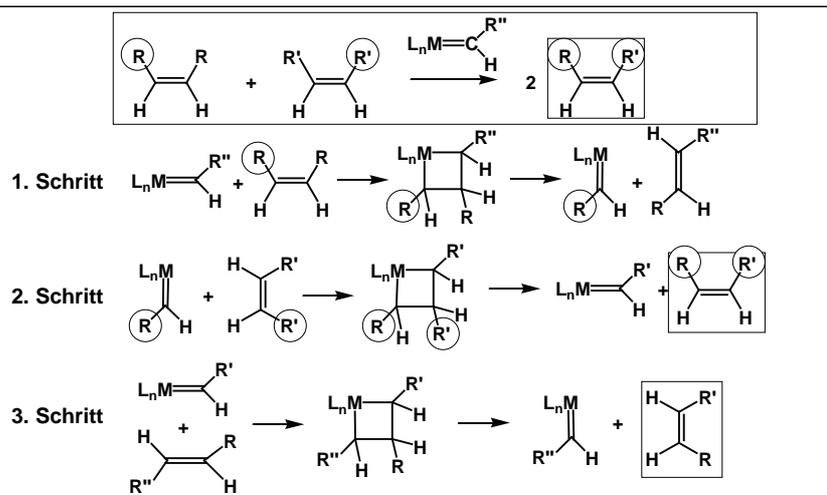
Nukleophiler Charakter von Schrock-Carbenen

Bildung von Olefinen durch Reaktion mit Aldehyden



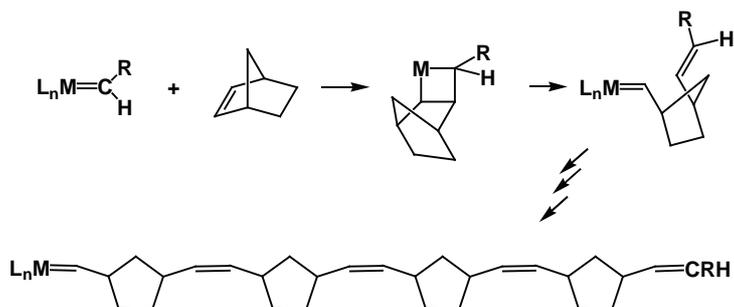
3.2 Carbenkomplexe

Reaktivität von Carben-Komplexen: Olefin-Metathese (griech. Umstellung)



3.2 Carbenkomplexe

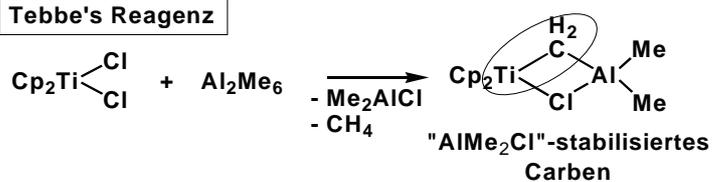
Reaktivität von Schrock-Carbenen: Ring-Opening-Metathese-Polymerisation (ROMP)



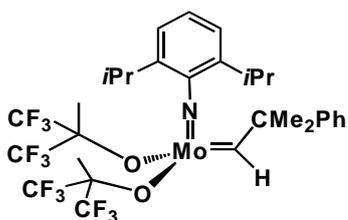
3.2 Carbenkomplexe

Beispiele von Carbenkomplexen

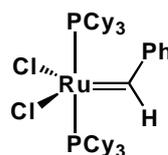
Tebbe's Reagenz



Schrock-Katalysator



ein Grubbs-Katalysator



3.2 Carbenkomplexe

Elektronenzählen bei Carbenliganden

- als **Neutralligand** (Fischer-Carben)

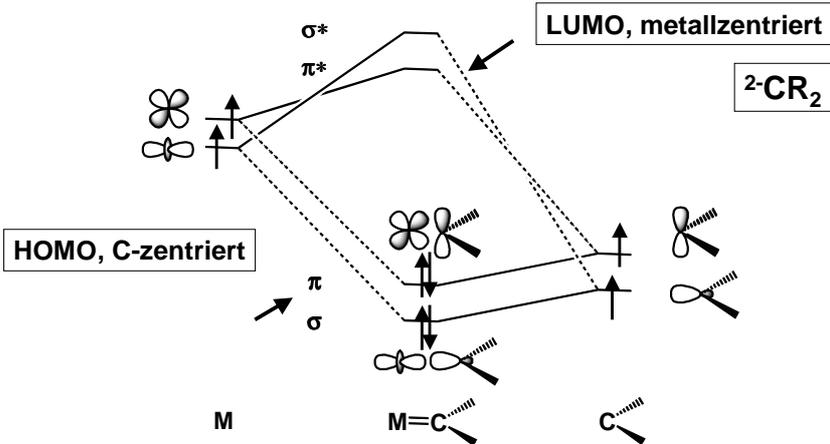
→ **2-Elektronendonator** $1\text{CRR}'$

- als **zweifach negativ geladener Ligand** (Schrock-Carben)

→ **4-Elektronendonator** $2\text{-CRR}'$

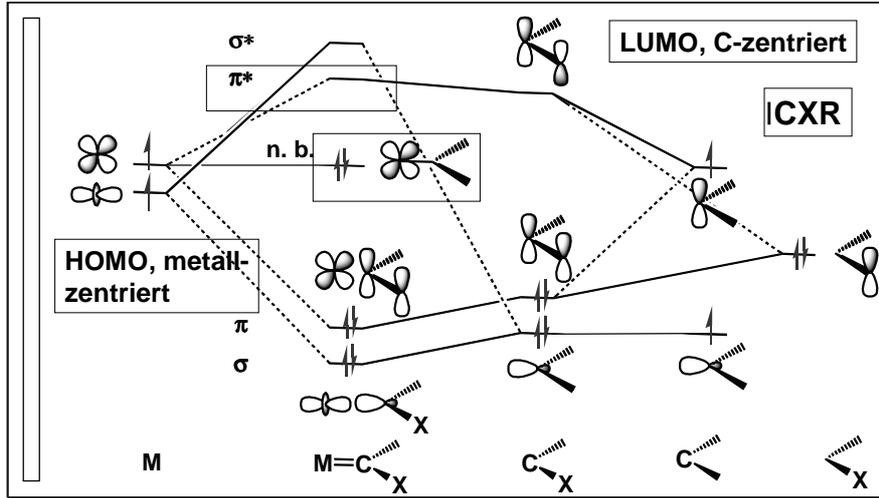
3.2 Carbenkomplexe

Bindung in Schrock-Carbenen: nukleophiles Verhalten



3.2 Carbenkomplexe

Bindung in Fischer-Carbenen: elektrophiles Verhalten



3.2 Carbenkomplexe

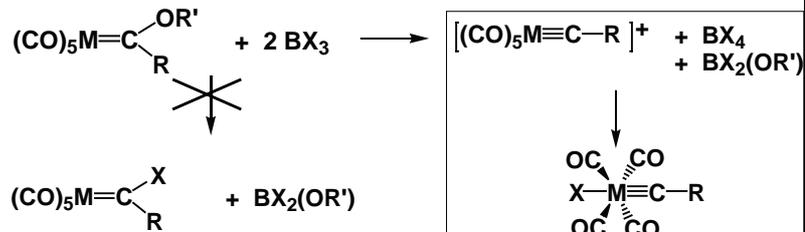
Carbin- oder Alkyldinkomplexe

Verbindungen mit einer
 $M \equiv C$ -Dreifachbindung



- Erste Beispiel von E. O. Fischer:

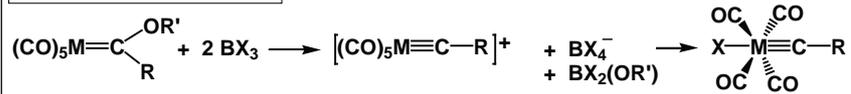
1973 $[(CO)_4 M \equiv CR]$ M = Cr, Mo, W



3.2 Carbinkomplexe

Darstellung von Carbinkomplexen

aus Fischer-Carbenen



aus Schrock-Carbenen

Deprotonierung des α -H-Atoms

durch Metathese von Verbindungen mit $\text{M}=\text{M}$ -Einheiten und Acetylenen

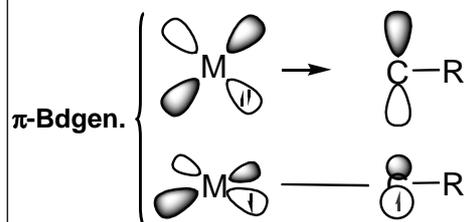


3.2 Carbinkomplexe

Bindung in Carbinen

Fischer-Carbin

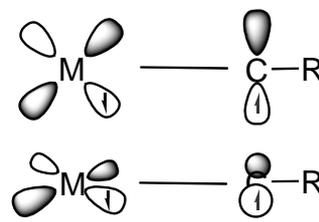
σ -Bindung $\text{M} \leftarrow \text{C}-\text{R}$



formale Ladung
des Liganden: 1-fach negativ

Schrock-Carbin

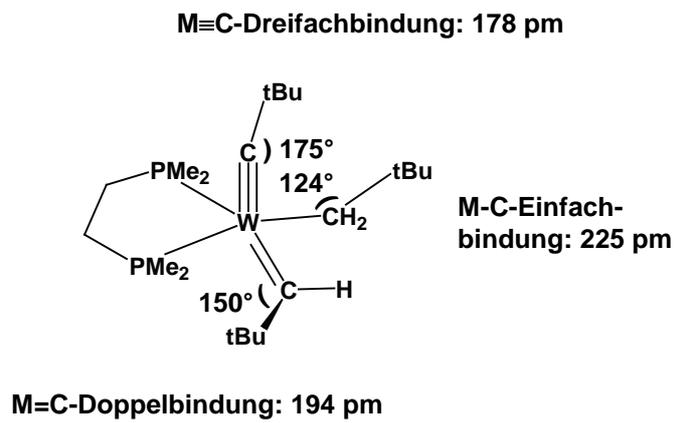
$\text{M} \equiv \text{C}-\text{R}$



3-fach negativ

3.2 Carbinkomplexe

Bindungslängen- und Winkelvergleich in Alkyl-, Carben- und Carbinliganden



3.2 Carbin Komplexe