

Das Zählen von Elektronen in Metallkomplexen



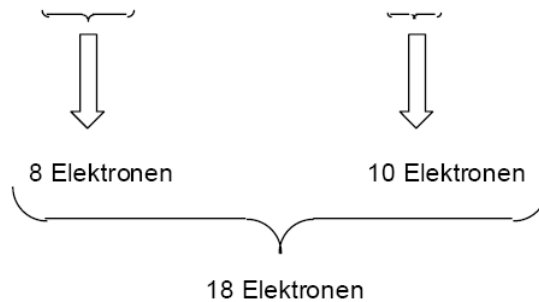
Klassifikation in

- (a) positiv geladene NO
- (b) neutrale CO, PR₃, CR₂ (Carben)
- (c) anionische H, Alkyl, Aryl, Vinyl, Alkynyl, Acyl, F, Cl, Br, I, CN

1. Die 18 Elektronenregel

Übergangsmetalle können max. 18 Elektronen in ihrer äußeren Schale haben

z. B. 3. Periode: $4s^2, 4p^6 \implies$ Ligandenbeitrag; $3d^{10} \implies$ Metallbeitrag



Polarisierung von Metall-Liganden Bindungen

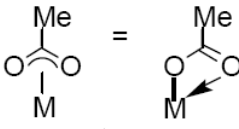

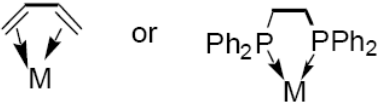
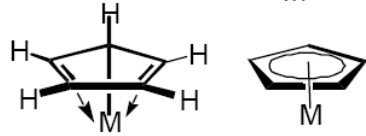

Atom Elektronegativität		Atom Elektronegativität			
Metalle	Li	1.0	Liganden	Si	1.9
	Ti	1.5		B	2.0
	V	1.6		H	2.1
	Cr	1.7		P	2.2
	Mn	1.6		C	2.5
	Fe	1.8		N	3.0
	Co	1.9		Cl	3.2
	Ni	1.9		O	3.5
			F	4.0	
Weniger Elektropositiv			Stärker Elektronegativ		

Daher...



■ Bindungselektronen sind stärker am Liganden lokalisiert

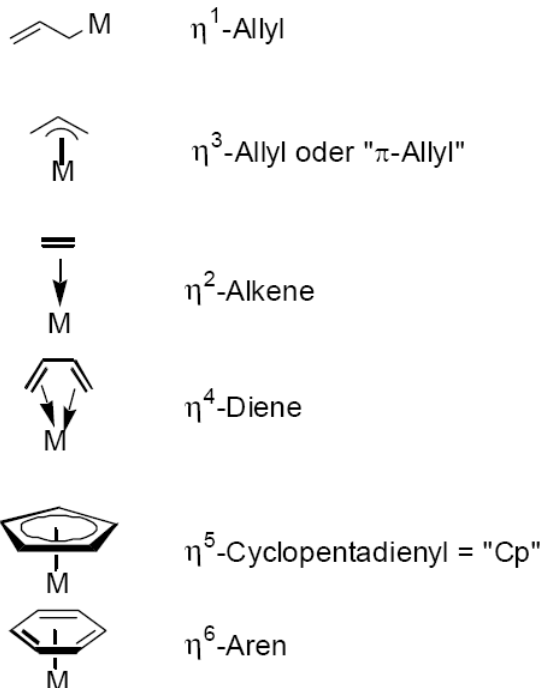
Ligandentypen

Liganden	Anzahl der Elektronen
CH ₃ , Cl, OMe, C ₆ H ₅	2
$\ominus :C \equiv O: \oplus$ (sp Orbital am C)	2
H ₂ C=CH ₂ (π -Orbital) oder:	2
	4
	4
	4
	6
η^5 -Cyclopentadienyl oder "Cp"	6
	6

Bindungsmotive

Haptizität = # der Bindungspunkte η = "eta" = griechisch für "h"

η^x = "hapto-x" = Haptizität

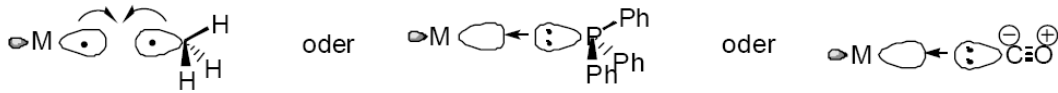


σ -Donor Bindungen: Der Ligand als Elektrondonor

Metalorbital liegt auf der Bindungsachse

Drei Typen von σ -Bindungen:

1. Ligand wirkt als Donor auf der Bindungsachse (e.g., CH_3 , PPh_3 , CO)

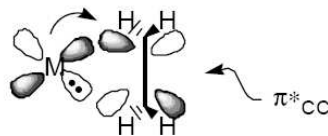


π -Rückbindungen = Ligand als Elektronakzeptor

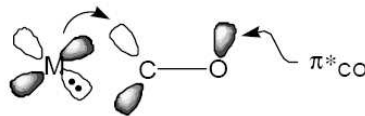
zwischen leeren Liganden- und vollen Metallorbitalen

Drei Typen von π -Rückbindungen:

1. Metall wirkt als Donor in ein π^* anti-bindendes Orbital, z. B. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$



2. Metall wirkt als Donor in ein π^* anti-bindendes Orbital, z. B. CO

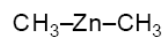


Komplexgeometrien

Beeinflusst durch **sterische** und elektronische Effekte.

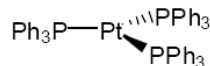
Liganden nehmen möglichst großen Abstand voneinander ein.

1. 2-fach Koordination = linear



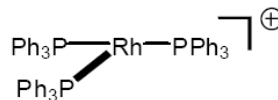
2. 3-fach Koordination

d^{10} = trigonal planar



16-Elektronen, d^{10} -Komplex

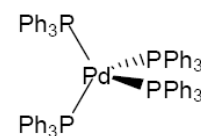
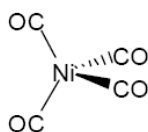
d^8 = T-form



14-Elektronen, d^8 -Komplex

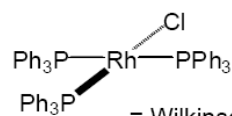
3. 4-fach Koordination

d^{10} = tetraedrisch



18-Elektronen, d^{10} -Komplex

d^8 = quadratisch planar

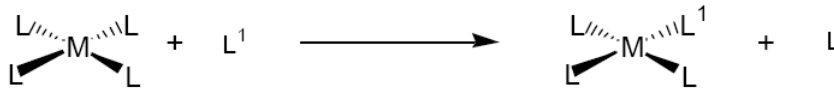


16-Elektronen, d^8 -Komplex

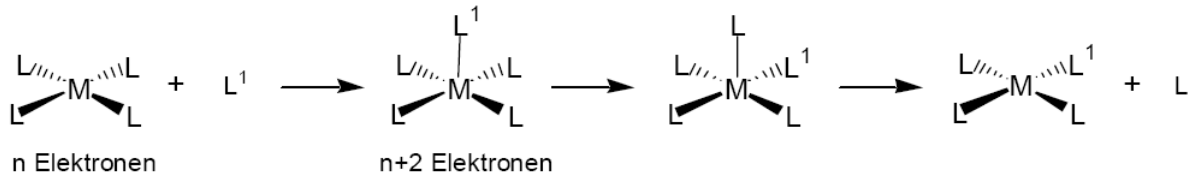
= Wilkinson Katalysator

Reaktionsmechanismen

(1) Ligandenaustausch

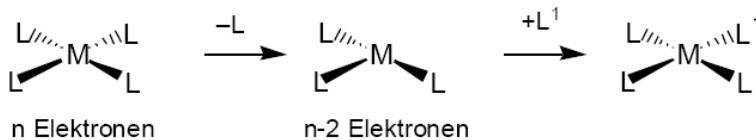


- *Assoziativ*



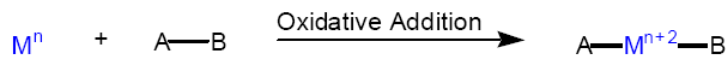
Ausgangskomplex kann (a) höchstens 16 Elektronen haben und muß (b) eine freie Koordinationsstelle aufweisen

- *Dissoziativ*



normalerweise bei 18 Elektronenkomplexen langsamer als assoziative Austauschreaktionen

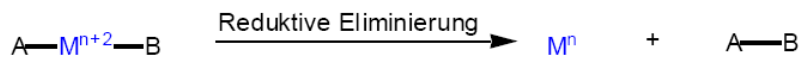
(2) Oxidative Addition / Reduktive Eliminierung



n = Oxidationszahl

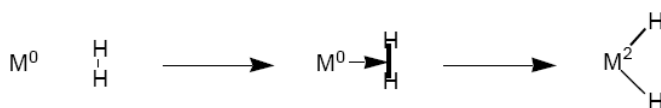
- Oxidation des Metalls
- Zwei Liganden werden in die Koordinationsphere aufgenommen

Ausgangskomplex muß mehr als 2 d-Elektronen besitzen und 2 freie Koordinationsstellen aufweisen



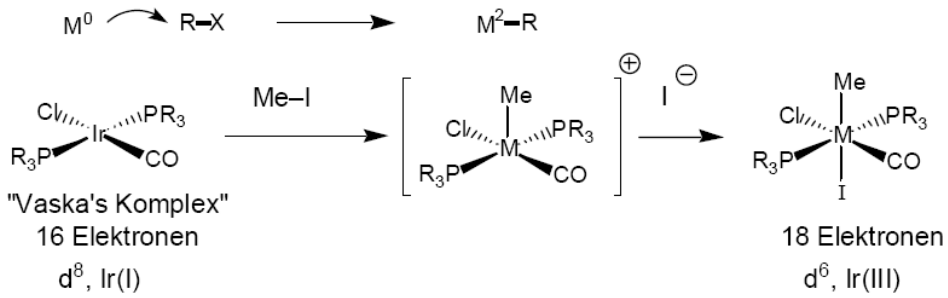
- Reduktion des Metalls
- Zwei Liganden werden aus der Koordinationsphere eliminiert

- *Konzertierter Mechanismus (unpolare Bindungen)*

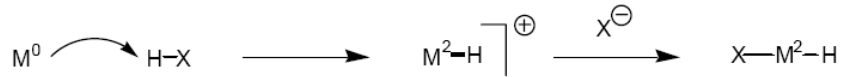


- *cis*-Addition
- Addition verläuft unter Retention

- S_N2-Mechanismus

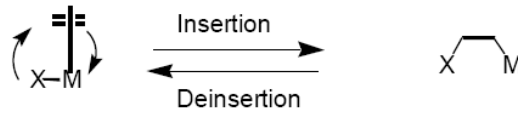


- Protonierung

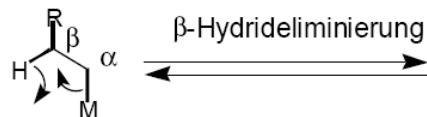
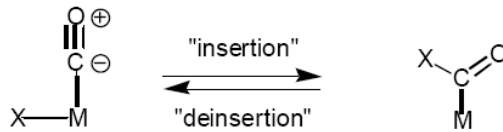


(3) Insertion / Deinsertion

- Alkene



- CO



Voraussetzungen:

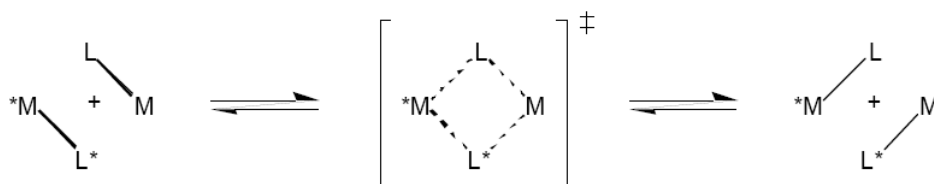
- 16 Elektronen oder weniger
- *cis*-Anordnung von M und H
- coplanare Anordnung von M und H

(4) Transmetallierung

Ligandenaustausch zwischen Metallen



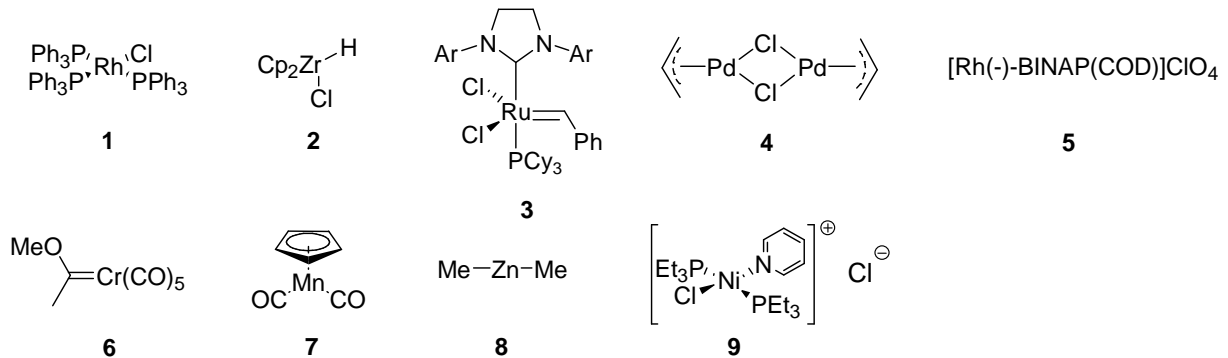
Metathesemechanismus



OC-WP Übungen 8

Aufgabe 1

- a. Zerlegen Sie die folgenden Metallkomplexe formal in Zentralteilchen und Liganden.
 b. Bestimmen Sie Oxidationsstufe des Metallzentrums und die Anzahl der Valenzelektronen in der Ligandensphäre.



Aufgabe 2

Was besagt die Haptizität? Geben Sie je ein Beispiel für einen η^2 , η^4 - und η^6 -Liganden und verdeutlichen Sie die Koordination an das Metall.

Aufgabe 3

Erklären Sie den Reaktionsmechanismus einer oxidativen Addition an einem Beispiel. Welche anderen Mechanismen existieren? Welche Eigenschaften müssen Metall-Komplex und Substrat haben? Was ist die reduktive Eliminierung?

Aufgabe 4

Skizzieren Sie die für eine η^2 -Koordination eines Olefin-Liganden an ein Metallzentrum relevanten Orbitale. Benennen Sie die Orbitale, ihre Vorzeichen und ihre Besetzung. Welchen Einfluss haben die beteiligten Orbitalüberlappungen auf die Bindungsordnung am Olefin? Wie kann man das experimentell nachweisen?

Aufgabe 5

Welche unimolekulare Reaktion kann ein Ethylmetall-Komplex eingehen? Diskutieren Sie strukturelle und elektronische Eigenschaften.