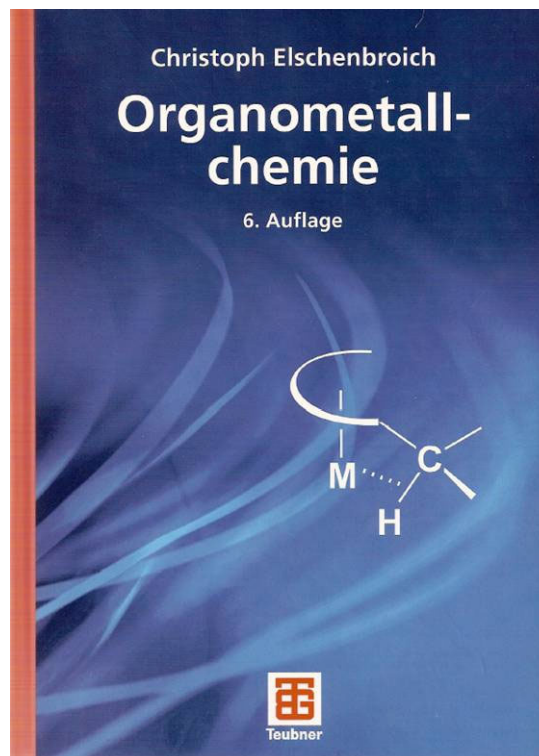
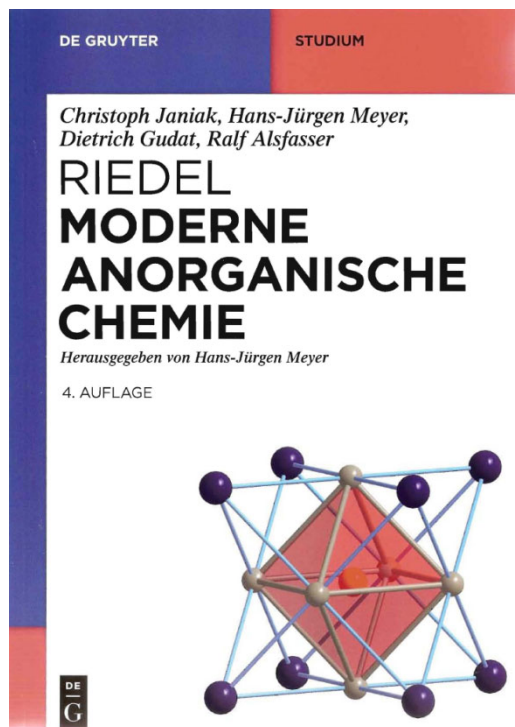


AC-Mastermodul: Formales

- VL „Koordinationschemie“ V 2 (nur Studiengang Chemie)
- VL „Metallorganik“ V 1
- VL „Material- und Strukturforschung“ V 2
- Übungen anteilig (1 SWS)
- Folien vorab in ILIAS als Lückentext
- Vorlesungsaufzeichnungen in der Mediathek
- Klausur nach Vorlesungsende (Mo, 23.2.26, vormittags)
(Klausurteil Koordinationschemie: Fr, 27.2.26, vormittags)

Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle

Literaturempfehlungen



kostenlos als pdf-Dokumente über die ULB-Webseite!

Metallorganische Chemie: Gliederung

- Wiederholung: Carbonyle und Cp-Verbindungen
- Olefin-Komplexe (Bindung, Reaktivität, Bedeutung in Katalyse)
Anwendung: Wacker-Verfahren für Acetaldehyd
- Allyl- und Dienylkomplexe
- Komplexe mit M-C-Einfachbindungen: Alkyl- und Aryl-Komplexe
Anwendung: Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen
- Komplexe mit M=C-Doppelbindungen: Carben-Komplexe
Anwendung: Olefinmetathese
- Isolobalanalogie
- Spektroskopische Methoden, insbesondere NMR

Kapitel 1: Einleitung (und Wiederholung)

Metallorganische Chemie: Komplexchemie organischer Liganden

Klassische Koordinationsverbindungen:

- Werner-Komplexe; **O**-, **N**-, (P-, S-)-Liganden, hart, gute σ -Donoren
- kleine LF-Aufspaltung, oft paramagnetisch (high spin)
- hoher elektrostatischer Bindungsanteil
- typische Oxidationsstufen von M: +II, +III

Metallorganische Komplexe:

Gedächtnistest zur Metallorganik-Vorlesung im AC-Mastermodul

1. Bestimmen Sie jeweils die Oxidationsstufe des Metalls, die Anzahl der d-Elektronen sowie die Gesamtelektronenzahl des Komplexes:

	OZ	# d-Elektronen	Gesamt-elektronen
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$			
Cp_2Co			
$\text{HMn}(\text{CO})_5$			

2. Tragen Sie in die Tabelle die Ihnen bekannten **binären Carbonyle** der Elemente ein.

V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni

3. Für welchen Komplex erwarten Sie im IR-Spektrum die CO-Schwingung bei höherer Wellenzahl:

Cr(CO)_6	$[\text{Mn(CO)}_6]^+$

4. Richtig oder falsch?

a	CO ist ein ähnlich guter σ -Donor wie NH_3	
b	Der CO-Ligand in Carbonylkomplexen wird leicht nucleophil angegriffen	
c	Die 18VE-Regel spielt bei Aquametallkomplexen keine Rolle	
d	NaCp ist wasserstabil	
e	Elektrophile Substitutionen sind an Ferrocen schneller als an Benzol	
f	Aminoferrocen ist schwächer basisch als Anilin	
g	Cobaltocen ist diamagnetisch	
h	Am Cobaltocen sind keine elektrophilen Substitutionen möglich	

5. Warum sind Cr(CO)_6 und $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ stabile Komplexe, nicht jedoch $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6$ und $[\text{Cr(CO)}_6]^{3+}$?

6. Nennen Sie die typischen Reaktionen von Ferrocen und Cobaltocen.

7. Nennen Sie die wichtigsten typischen Reaktionen der Metallcarbonyle (jeweils an Hand eines Beispiels).

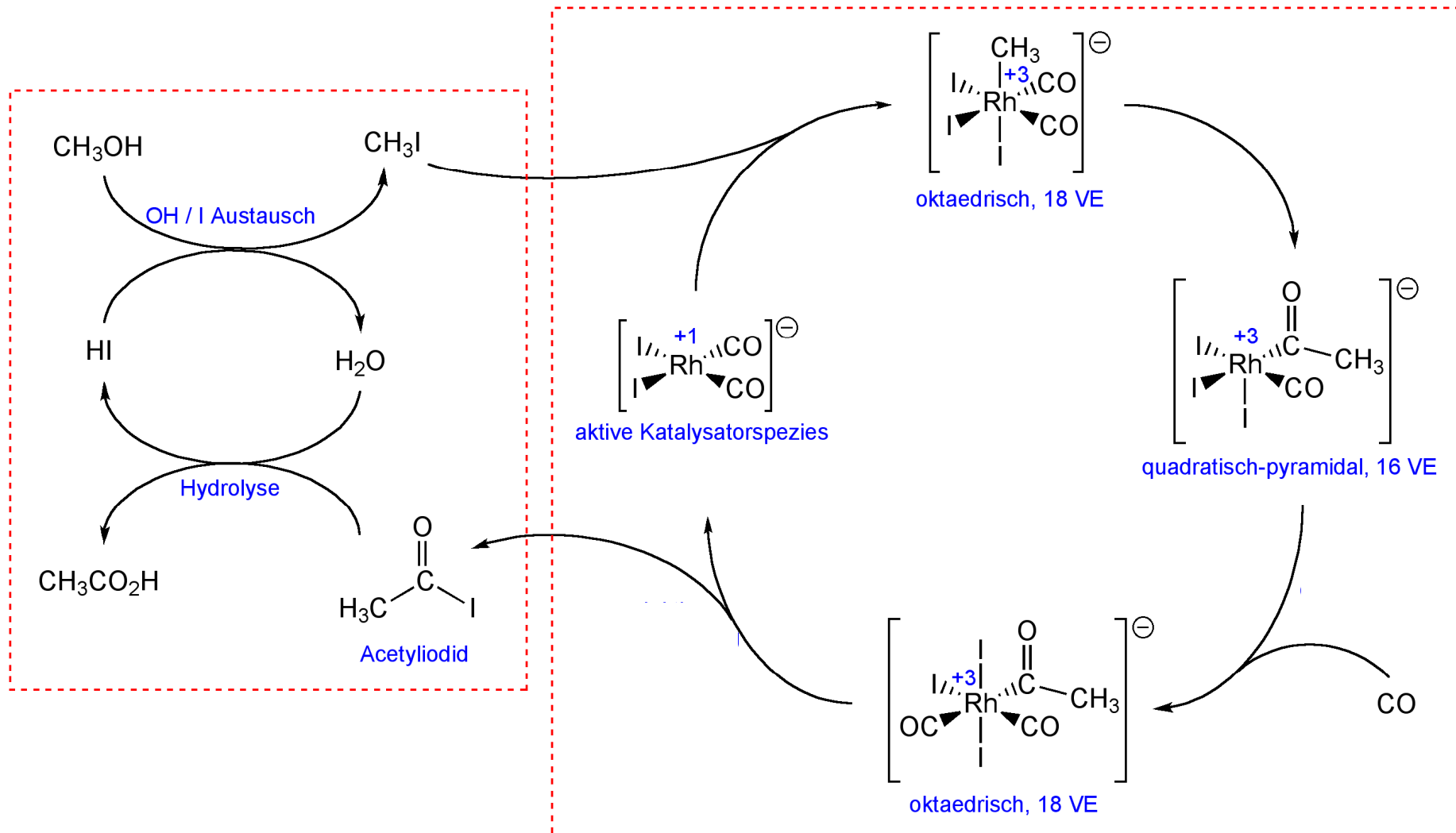
Übersicht Carbonylmetallate

Nuklearität n	Gruppe 4 Ti, Zr, Hf	Gruppe 5 V, Nb, Ta	Gruppe 6 Cr, Mo, W	Gruppe 7 Mn, Tc, Re	Gruppe 8 Fe, Ru, Os	Gruppe 9 Co, Rh, Ir	Gruppe 10 Ni, Pd, Pt
1	$M(CO)_6^{2-}$ $M(CO)_5^{4-}$	$M(CO)_6^-$ $M(CO)_5^{3-}$	$M(CO)_5^{2-}$ $M(CO)_4^{4-}$	$M(CO)_5^-$ $M(CO)_4^{3-}$	$M(CO)_4^{2-}$	$M(CO)_4^-$ $M(CO)_3^{3-}$	
2			$M_2(CO)_{10}^{2-}$	$M_2(CO)_9^{2-}$	$Fe_2(CO)_8^{2-}$		$Ni_2(CO)_6^{2-}$
3			$M_3(CO)_{14}^{2-}$	$M_3(CO)_{12}^{3-}$	$Fe_3(CO)_{11}^{2-}$	$Co_3(CO)_{10}^-$	$Ni_3(CO)_8^{2-}$
4			$Mo_4(CO)_{17}^{2-}$	$Re_4(CO)_{16}^{2-}$	$M_4(CO)_{13}^{2-}$	$M_4(CO)_{11}^{2-}$	
5			$Mo_5(CO)_{19}^{2-}$		$Os_5(CO)_{15}^{2-}$	$Rh_5(CO)_{15}^{2-}$	$Ni_5(CO)_{12}^{2-}$
6					$Ru_6(CO)_{18}^{2-}$ $Os_6(CO)_{18}^{2-}$	$M_6(CO)_{15}^{2-}$ $M_6(CO)_{14}^{4-}$	$Ni_6(CO)_{12}^{2-}$ $Pt_6(CO)_{12}^{2-}$
> 6 exemplarisch					$Os_7(CO)_{20}^{2-}$ $Ru_{14}(CO)_{25}^{4-}$ $Os_{20}(CO)_{40}^{2-}$	$Rh_7(CO)_{16}^{3-}$ $Rh_{12}(CO)_{30}^{2-}$ $Rh_{22}(CO)_{37}^{4-}$	$Ni_9(CO)_{18}^{2-}$ $Pt_{19}(CO)_{22}^{4-}$ $Pt_{38}(CO)_{44}^{2-}$

Katalytische Carbonylierungen in industriellen Verfahren

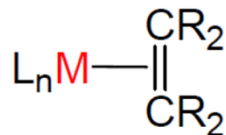
Edukte	Produkte	Info	weltweiter Bedarf
H ₂ / CO	CH ₃ OH	Fischer-Tropsch, Heterogenkatalyse aus Synthesegas [Cr ₂ O ₃ /ZnO/CuO]	30 Mio. Jato
Olefin / H ₂ / CO	Aldehyd	Hydroformylierung (Oxosynthese) [Co, Rh, Ir]	9 Mio. Jato
Methanol / CO	Essigsäure	BASF/Monsanto/Cativa-Prozess [Co, Rh, Ir, Ru]	7 Mio. Jato
Olefin / H ₂ O / CO	Carbonsäure	Hydrocarboxylierung [Co, Ni, Rh, Pd, Pt]	<
Olefin / CH ₃ OH / CO	Carbonsäure-methylester	Hydroveresterung [Co, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru]	<

Mechanismus Monsanto-Verfahren

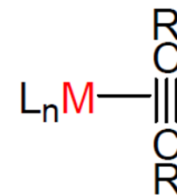


Kapitel 2: Olefin-Komplexe

Einleitung



Alkenkomplexe

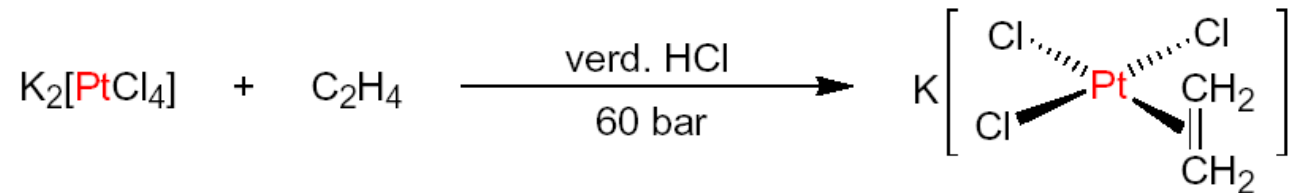


Alkinkomplexe

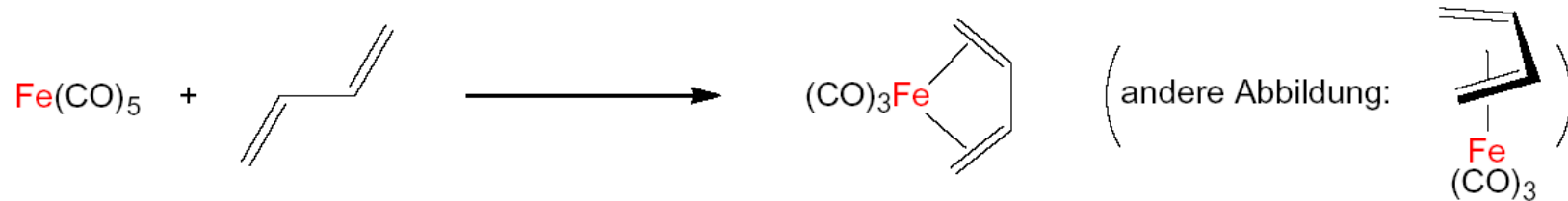
- η^2 -Bindung über das π -System (Vgl. „Bromoniumion“ bei der elektrophilen Add. an Olefine)
- Viele Beispiele, aber rel. wenige binäre Komplexe, z.B. $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$, $\text{Pt}(\text{COD})_2$
- wichtig in katalytischen Reaktionen

Olefin-Komplexe: Synthesen

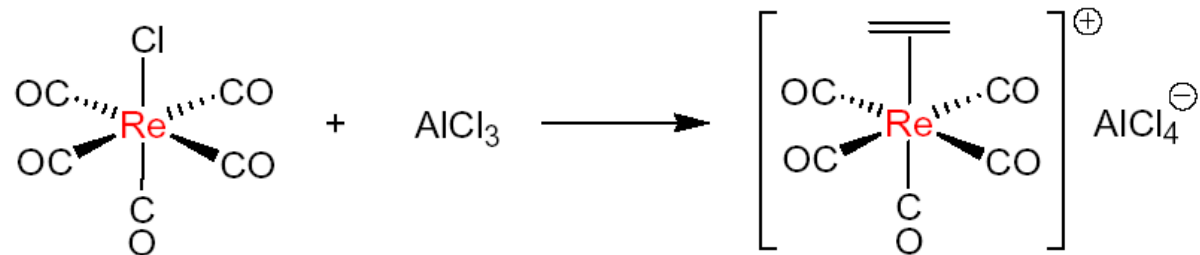
a) Substitutionen



- mit thermischer oder photochemischer Aktivierung

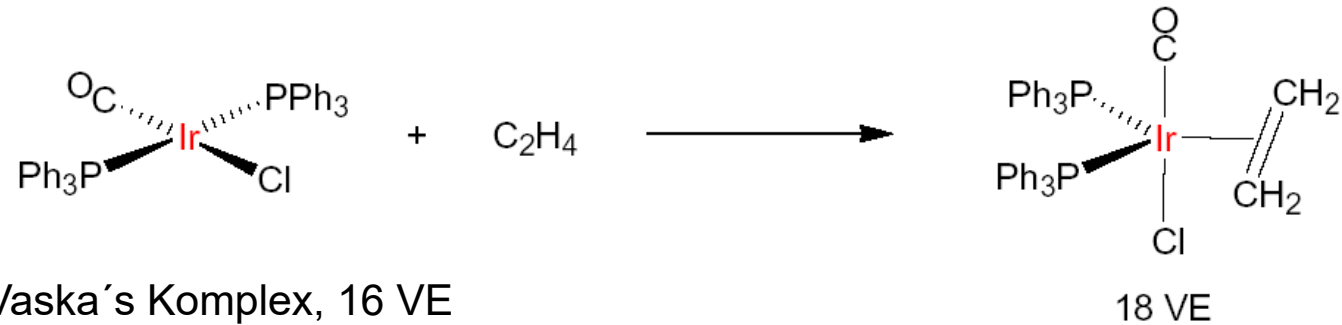


- mit Lewis-Säure-Aktivierung

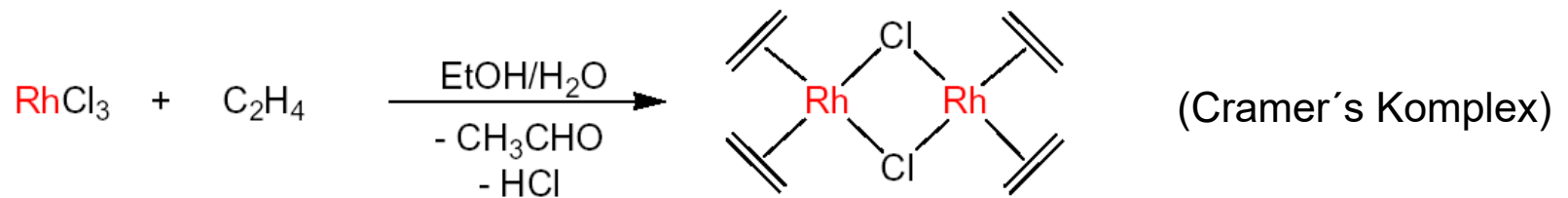


Olefin-Komplexe: Synthesen

b) Addition an koordinativ ungesättigte Komplexe

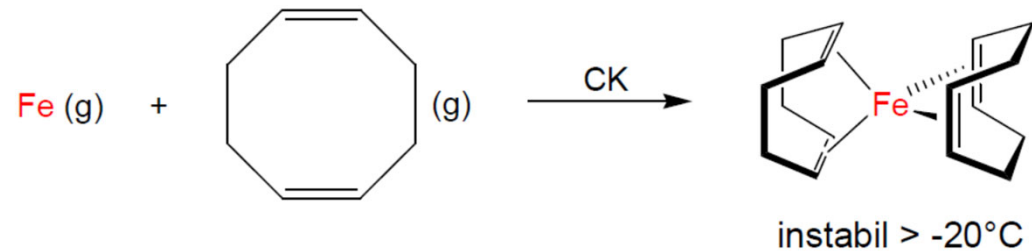


c) Olefinierung unter gleichzeitiger Reduktion des Metalls

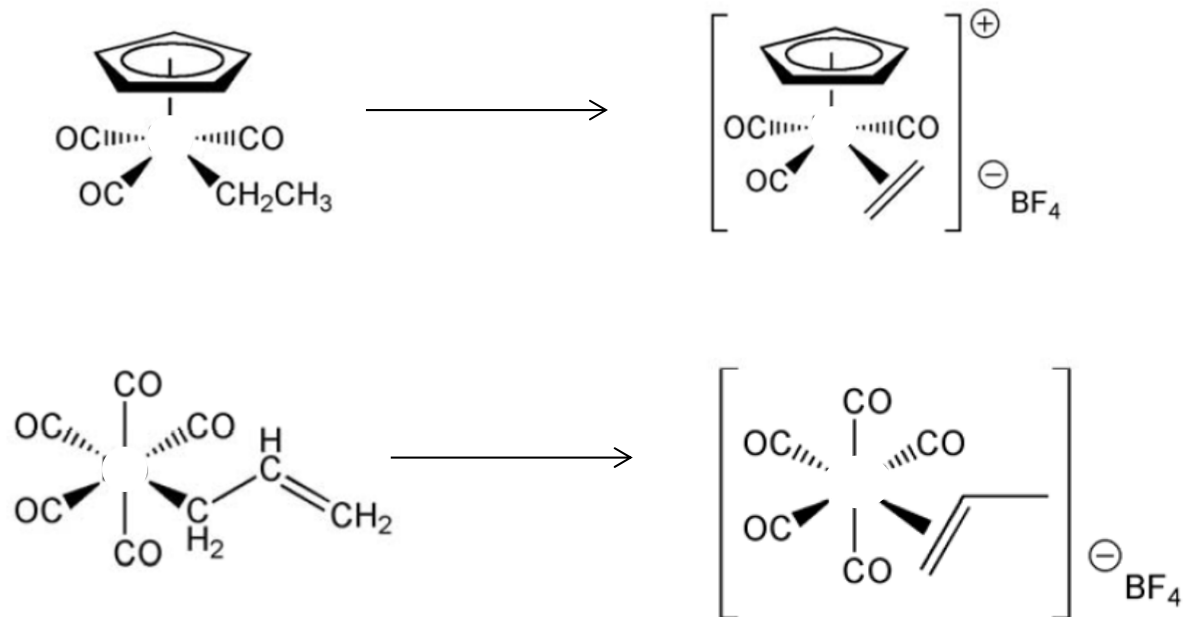


Olefin-Komplexe: Synthesen

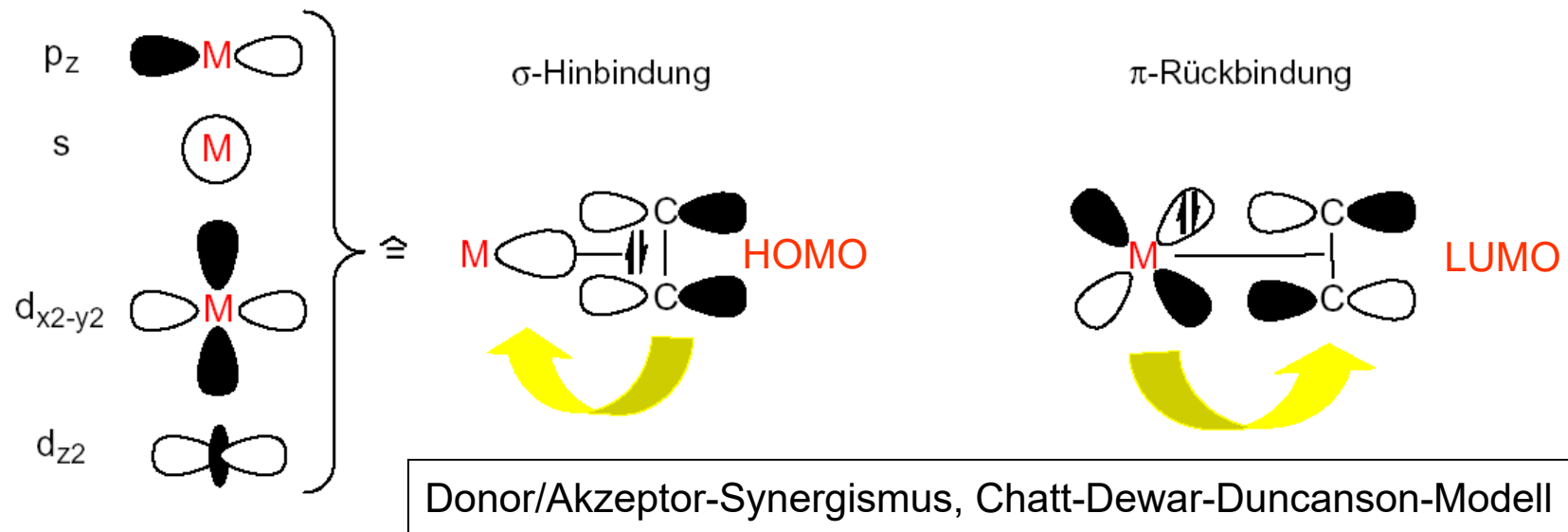
d) Metallatom-Ligand-Cokondensation (exotisch)



e) Erzeugung des Olefinliganden durch Umwandlung am Metall



Olefin-Komplexe: Bindungsverhältnisse



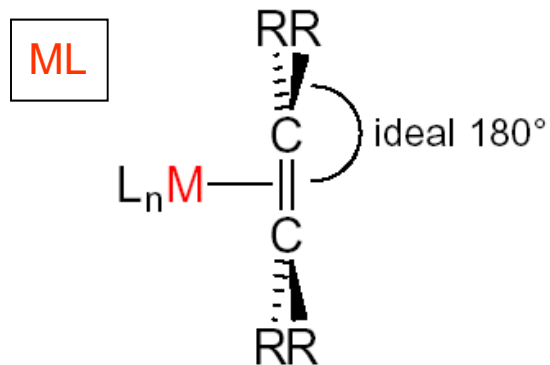
➤ beide Beiträge schwächen die C-C-Doppelbindung!

		Komplex	$\nu(\text{C}=\text{C})$ [cm^{-1}]
C_2H_4 : besserer Donor, schlechterer Akzeptor	} als CO	$[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ag}]\text{BF}_4$	1584
		$(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$	1551
Vgl: $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$ stabil $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$ instabil		$[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PdCl}_2]_2$	1525
		$[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_2]_2$	1506
		$\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$	1493
		freies C_2H_4 : $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1623 \text{ cm}^{-1}$	

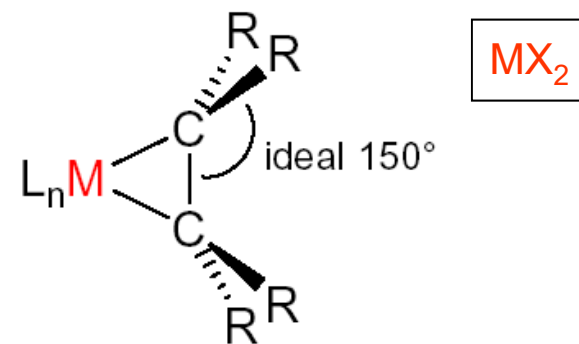
Olefin-Komplexe: Bindungsverhältnisse

- zwei idealisierte Grenzfälle zur Bindungsbeschreibung:

Grenzfall der reinen Donorbindung:
Metall-Olefin-Addukt



Grenzfall der maximalen Akzeptorbindung:
Metallacyclopropan

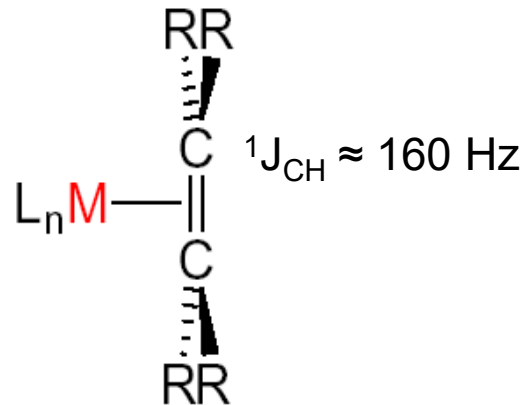


Stärkung des π -Akzeptoranteils durch:

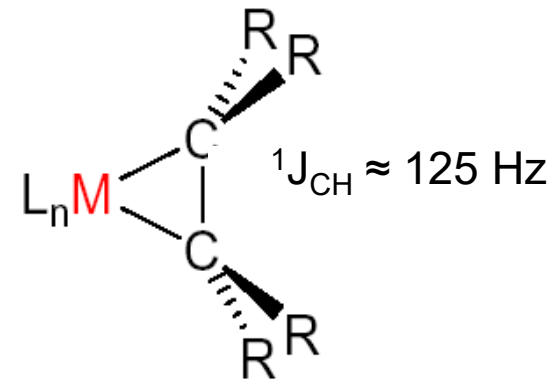
- π -basische L_nM : niedrige OZ von M, anionische Ladung, gute Co-Liganden, z.B. Cp^- , PR_3 , Hal^-
- elektronenziehende Substituenten am Olefin

Olefin-Komplexe: NMR-Charakteristika

R = H; δ $^1\text{H} \approx 5$ ppm



R = H; δ $^1\text{H} \approx 2$ ppm



- $\delta(^1\text{H})$: Hochfeldverschiebung
- $^1J_{\text{CH}}$: abhängig vom s-Charakter des C-Orbitals
- Routine- ^{13}C -Spektren sind ^1H -entkoppelt

$^1J_{\text{CH}}$ Werte

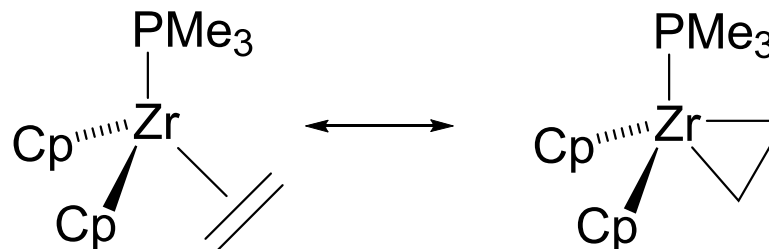
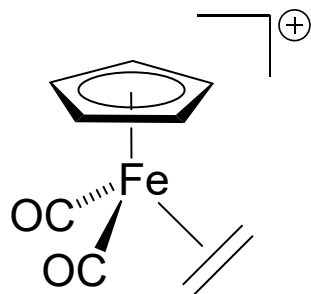
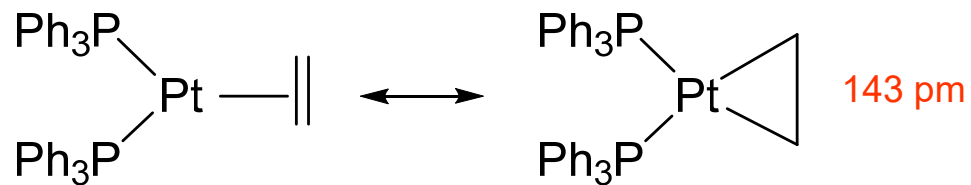
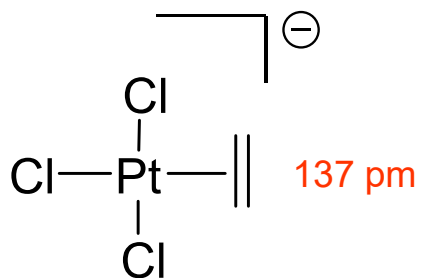
sp^3 : ca. 125 Hz

sp^2 : ca. 160 Hz

sp : ca. 250 Hz

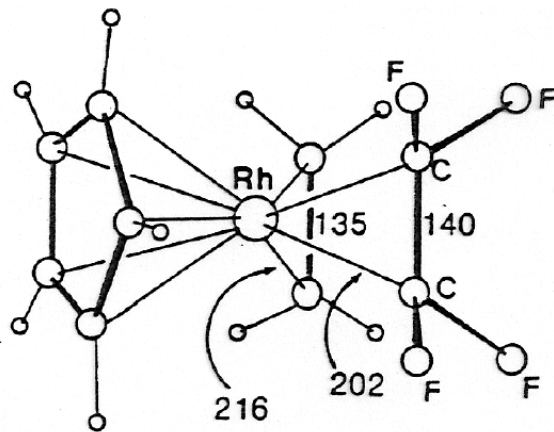
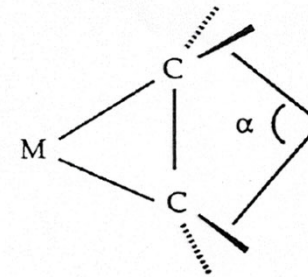
Olefin-Komplexe: Bedeutung der Rückbindung

Vergleiche:



Olefin-Komplexe: Strukturelle Eigenschaften

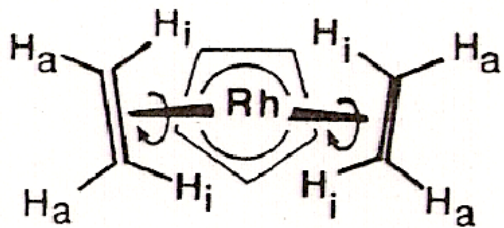
Complex	C-C	α
C_2H_4	134 pm	0°
$\text{KPtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4$	137 pm	34°
$\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{F}_4)$	135 pm (C_2H_4)	42°
	140 pm (C_2F_4)	74°
$\text{Cp}^*_2\text{TiC}_2\text{H}_4$	144 pm	70°



für C_2F_4 :

- stärkere Rückbindung
- längere C-C-Bindung
- kürzere Rh-C-Bindung
- ausgeprägtere Nichtplanarität

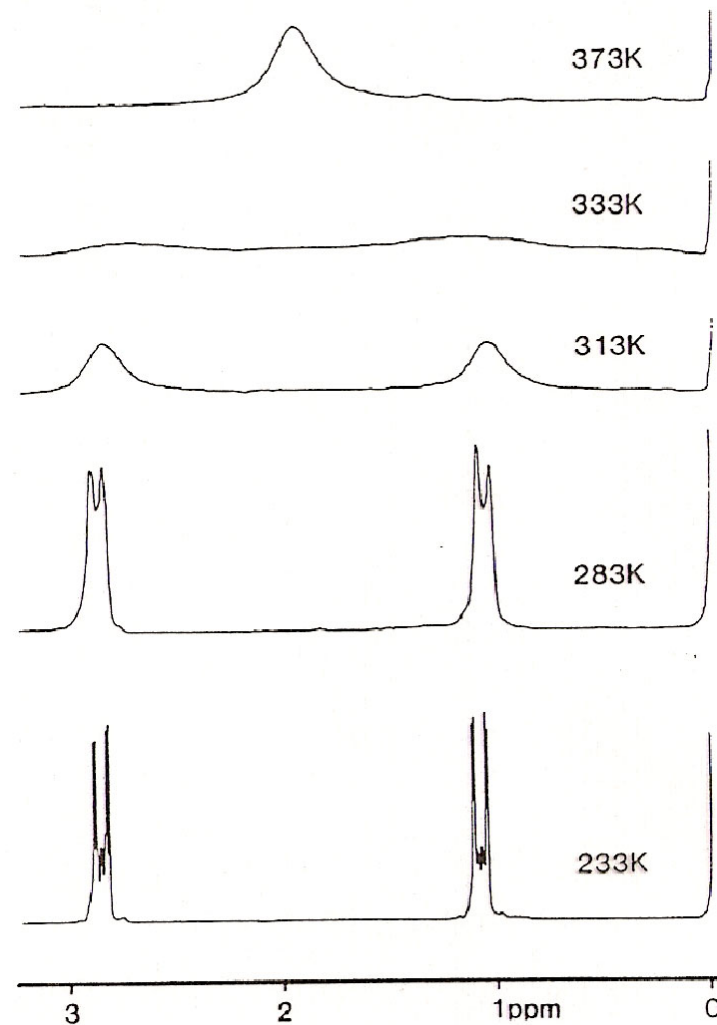
Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$



Aktivierungsbarriere $\Delta G^\ddagger = 63 \text{ kJ/mol}$

- Koaleszenztemperatur T_c
 - Signalabstand $\Delta\nu$ in Hz
- ΔG^\ddagger

für $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{F}_4$ -Komplex:



Temperaturabhängige NMR-Spektren – dynamische NMR-Spektroskopie

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

k : Geschwindigkeitskonstante

k_B : Boltzmannkonstante

ΔG^\ddagger : Aktivierungsbarriere

$$\Delta G^\ddagger = 19.1 \cdot 10^{-3} \cdot T_c (9.97 + \log T_c - \log |v_A - v_B|)$$

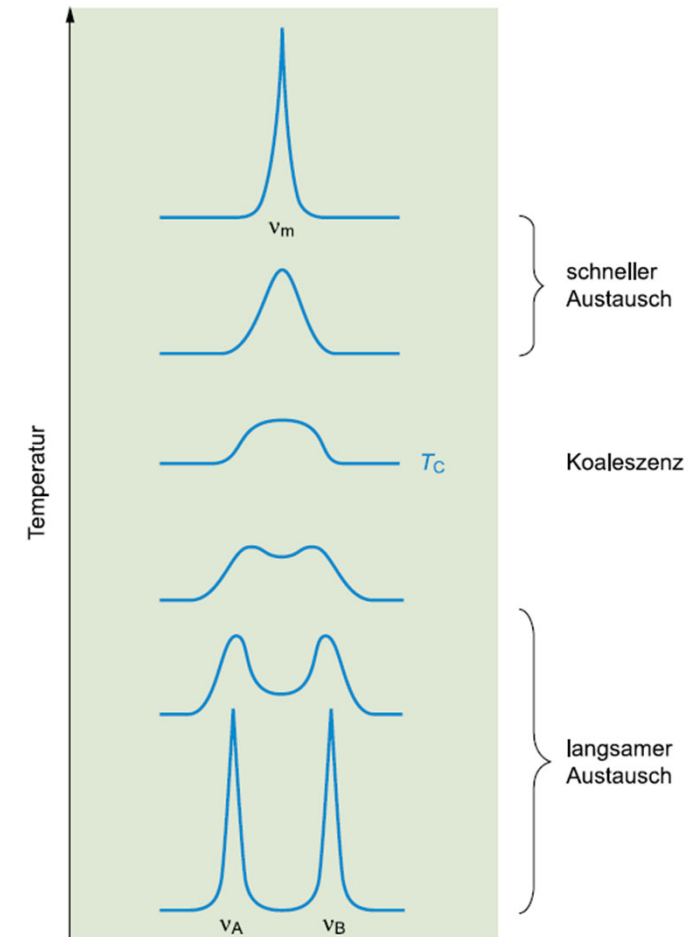
Signalabstand $\Delta\nu$ in Hz und nicht in ppm?

Entscheidend ist die Energiedifferenz der Zustände!

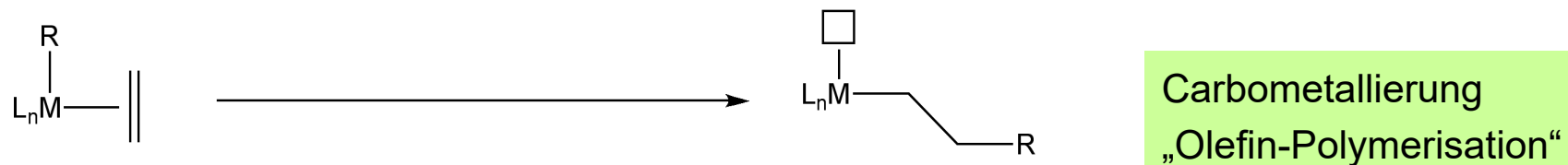
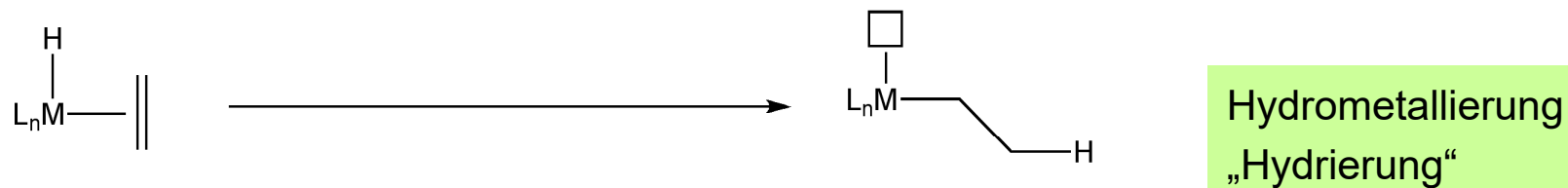
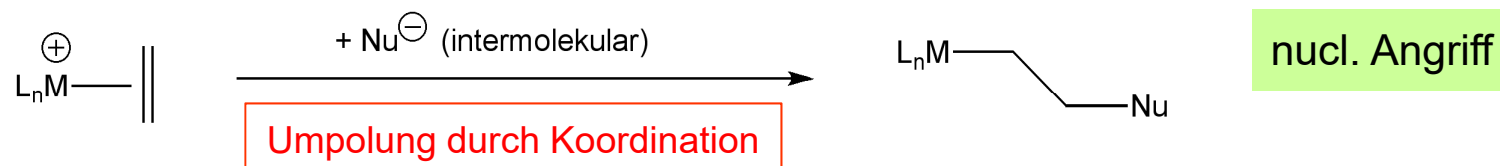
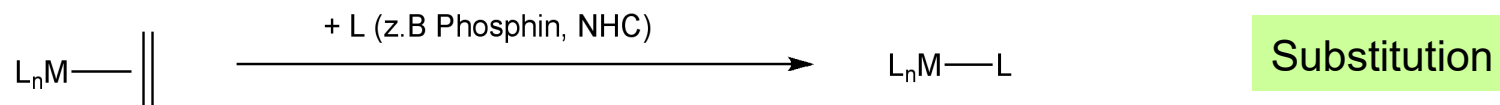
$$h\nu = \Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0$$

50 MHz: 1 ppm = 50 Hz

500 MHz: 1 ppm = 500 Hz



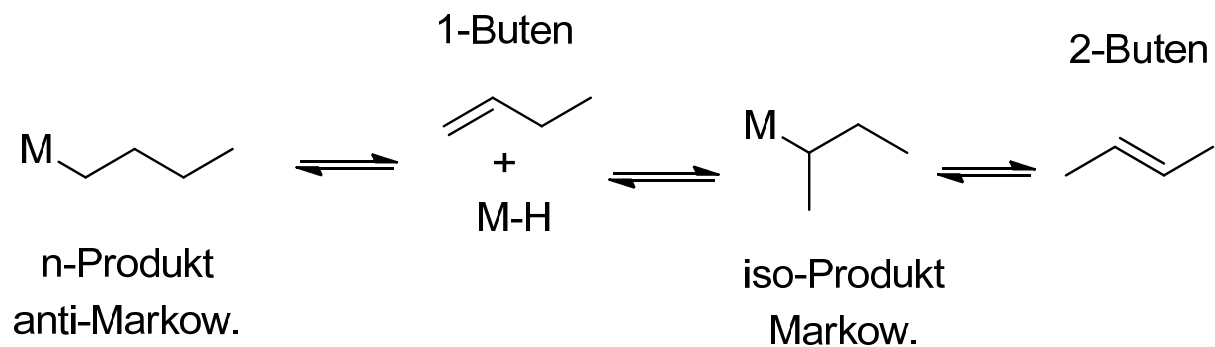
Zur Reaktivität von Olefinkomplexen: Übersicht



Reaktivität von Olefinkomplexen: Insertionsreaktionen

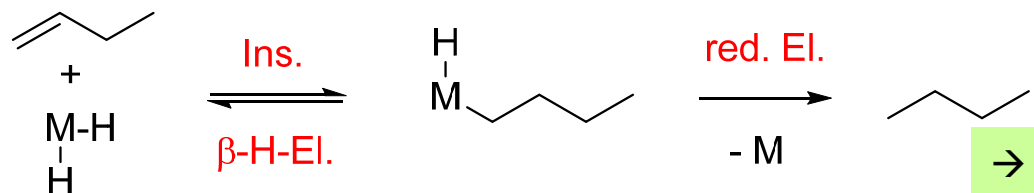
An Monohydrid-Komplexen (z.B. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ oder $\text{HNi}[\text{P}(\text{OR})_3]_3^+$):

rev. Insertion,
 β -H-Eliminierung



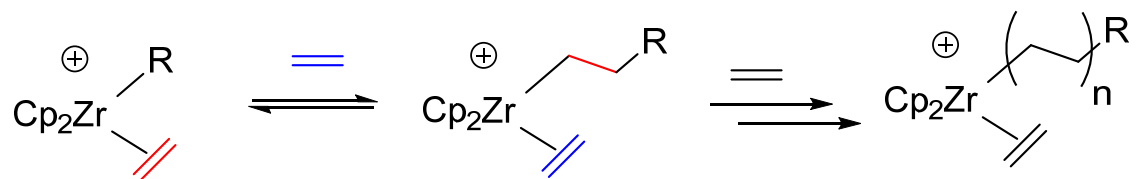
→ M-H kann Olefinisomerisierung katalysieren

An Dihydrid-Komplexen:



→ Olefin-Hydrierung

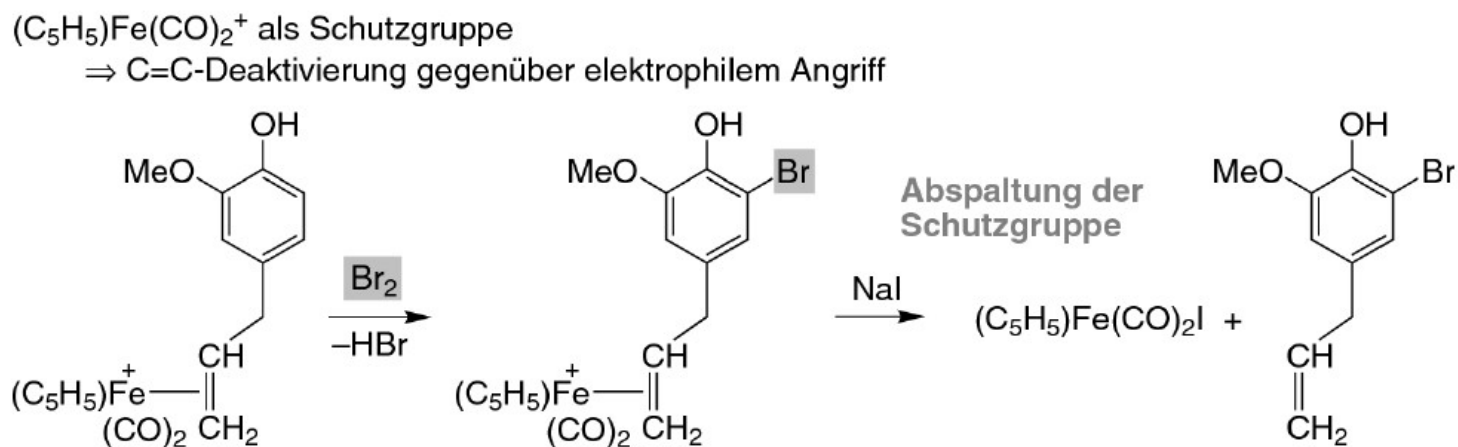
... in M-C:



→ Olefin-Polymerisation

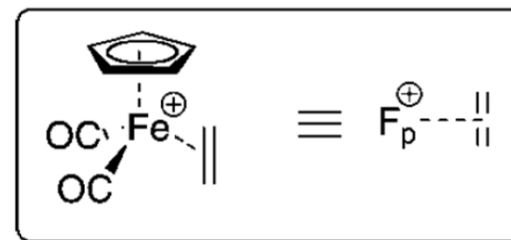
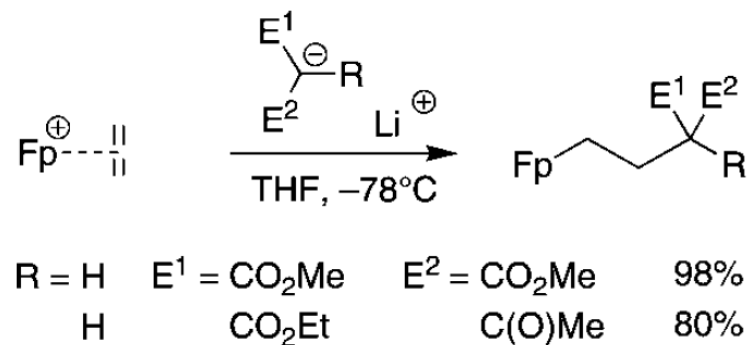
Reaktivität von Olefinkomplexen: Additionsreaktionen

- freies Olefin: **elektrophile** Addition (z.B. Br_2 an Alkene)
- Koordination an M aktiviert Olefin i.d.R. für **nucleophile** Addition (\rightarrow Umpolung)
- $\rightarrow \text{L}_n\text{M}$ als Schutzgruppe

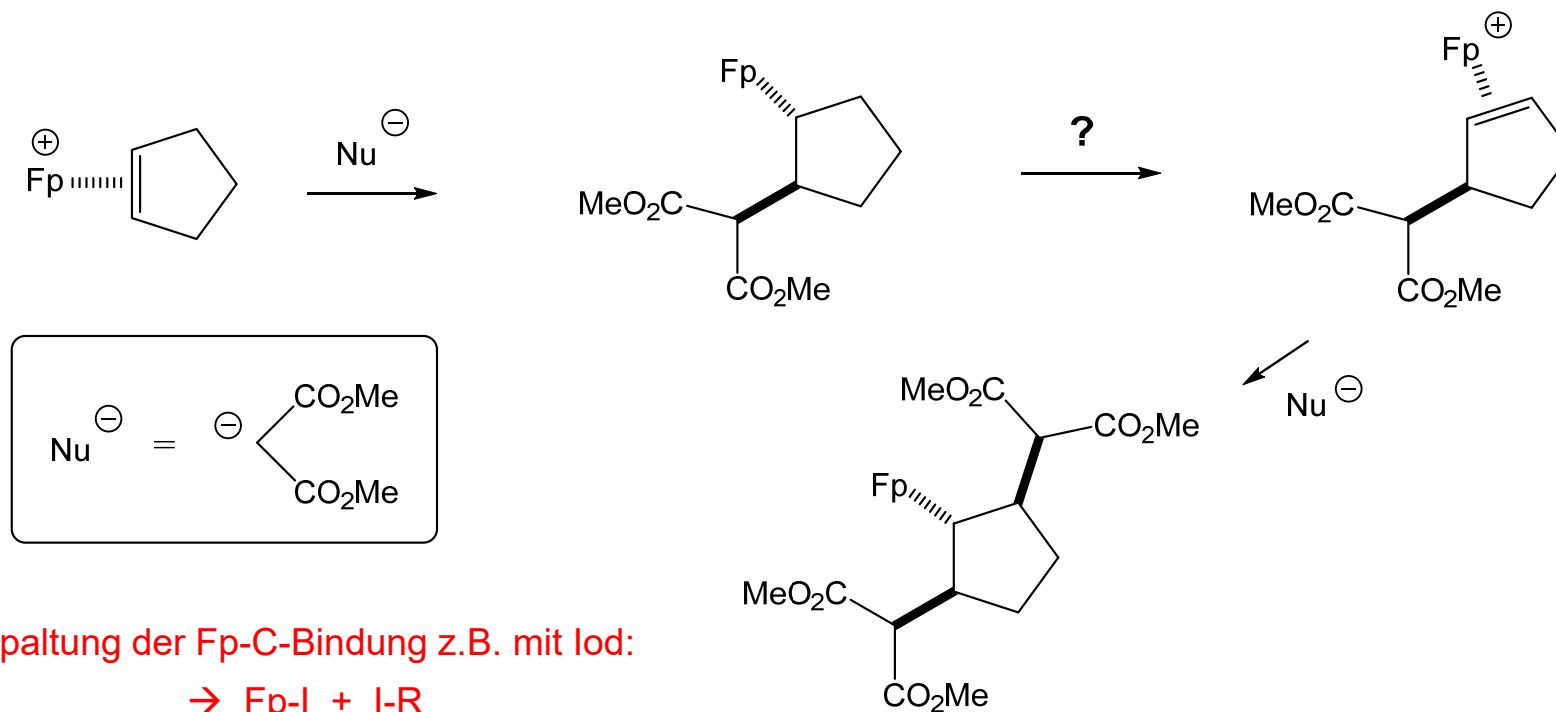


Reaktivität von Olefinkomplexen: Additionsreaktionen, C-Nucleophile

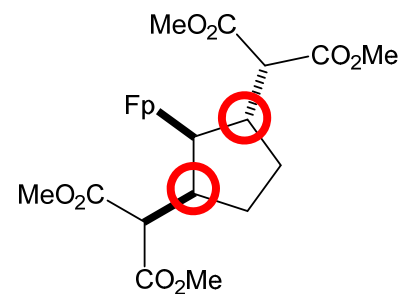
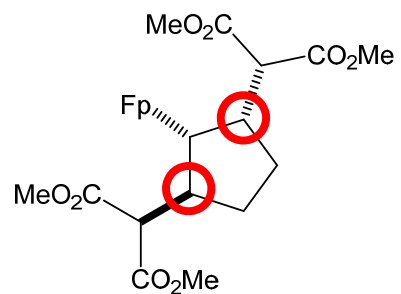
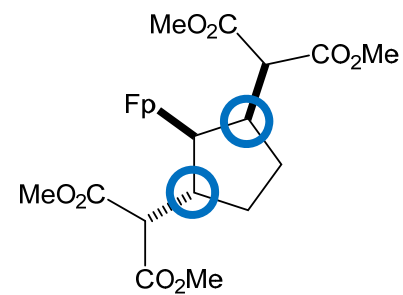
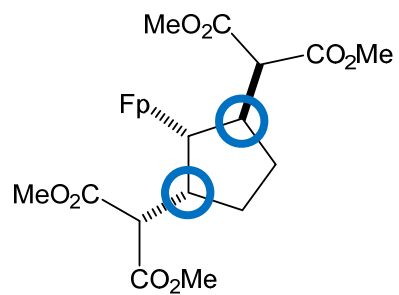
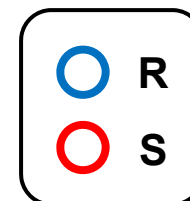
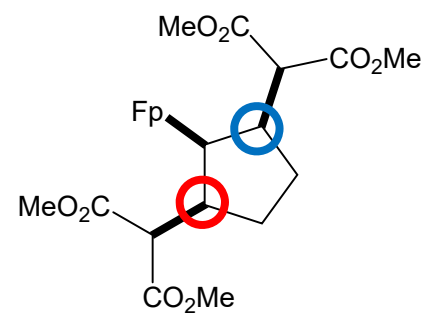
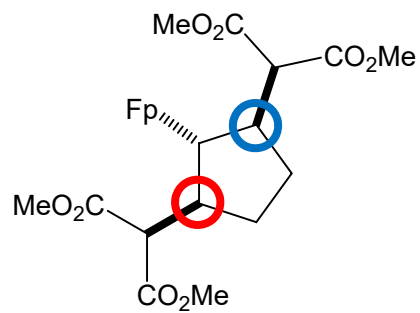
stabilisiertes Carbanion, Malonester



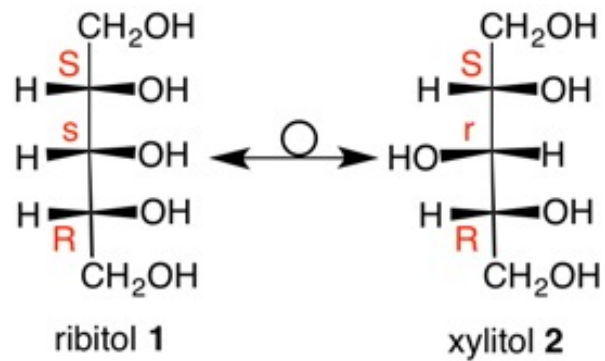
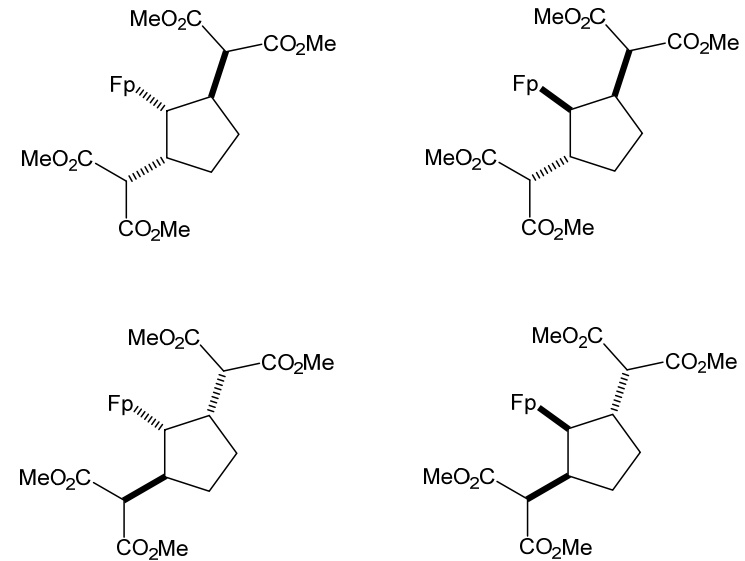
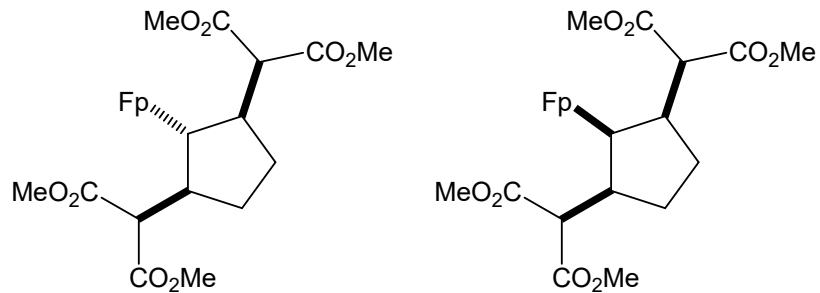
Chem. Rev. 2010, 110, 2366–2447



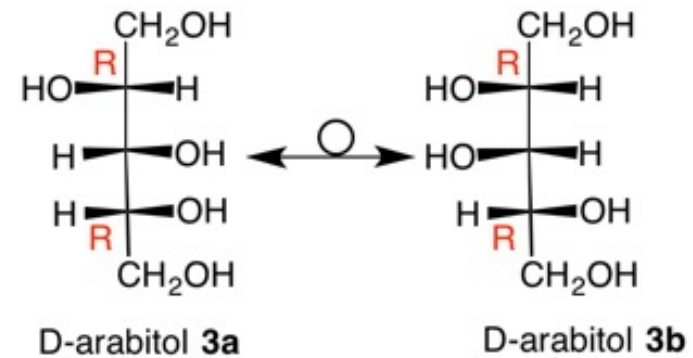
Exkurs – Stereochemie



Exkurs – Stereochemie



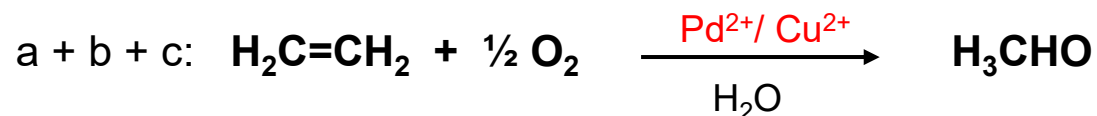
- achirotop
- stereogen



- chirotop
- nicht stereogen

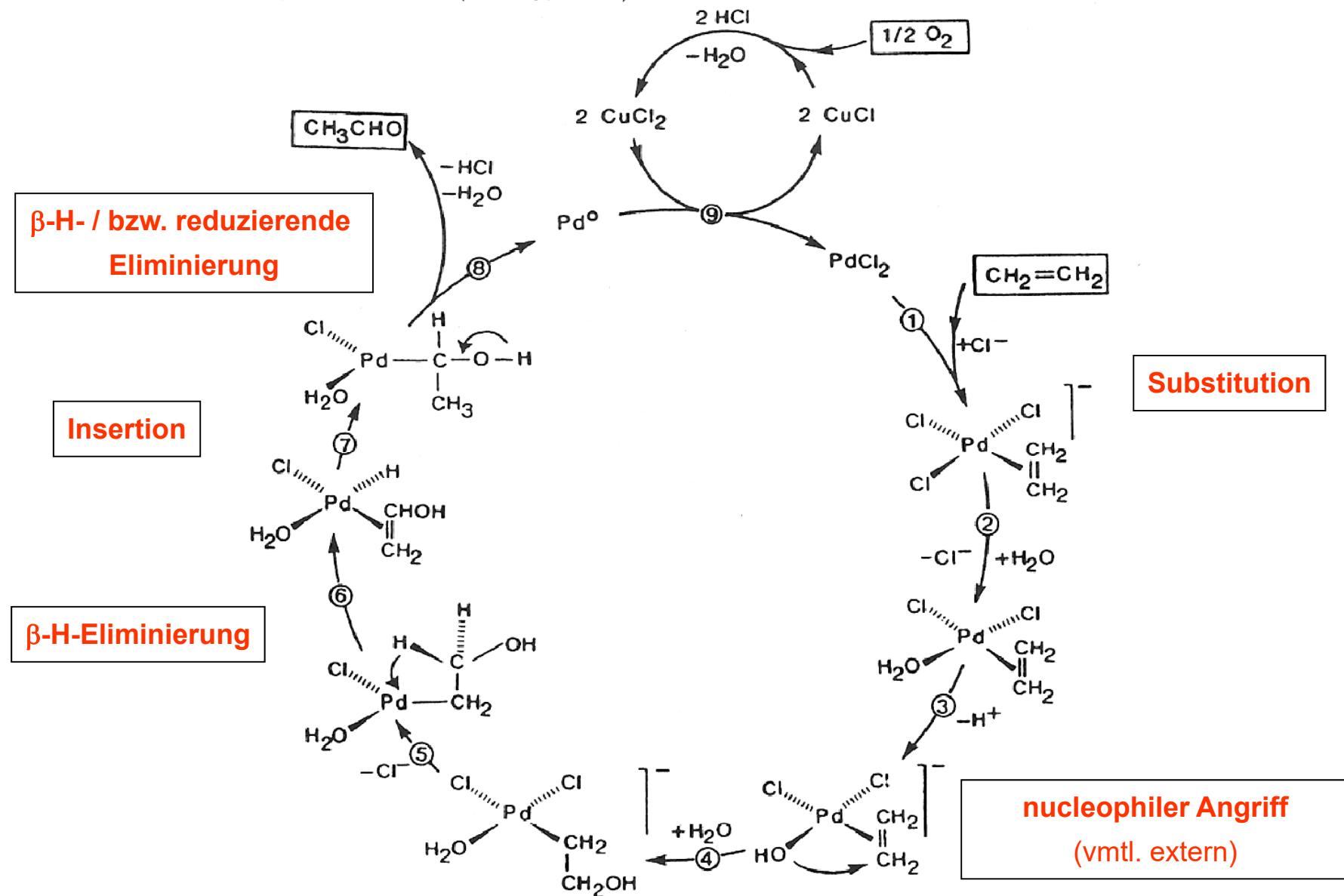
Pd-katalysierte Additionsreaktion an Olefine: der Wacker-Prozess

- 1894: a) $\text{Pd}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{Pd}(0) + \text{H}_3\text{C}-\text{CHO} + 2 \text{H}^+$
stöchiometrische Reaktion!
 - 1956-59: katalytische Durchführung durch Reoxidation von Pd(0) zu Pd²⁺:
 b) $\text{Pd}(0) + 2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Pd}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cu}^+$
 c) $2 \text{Cu}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$
-

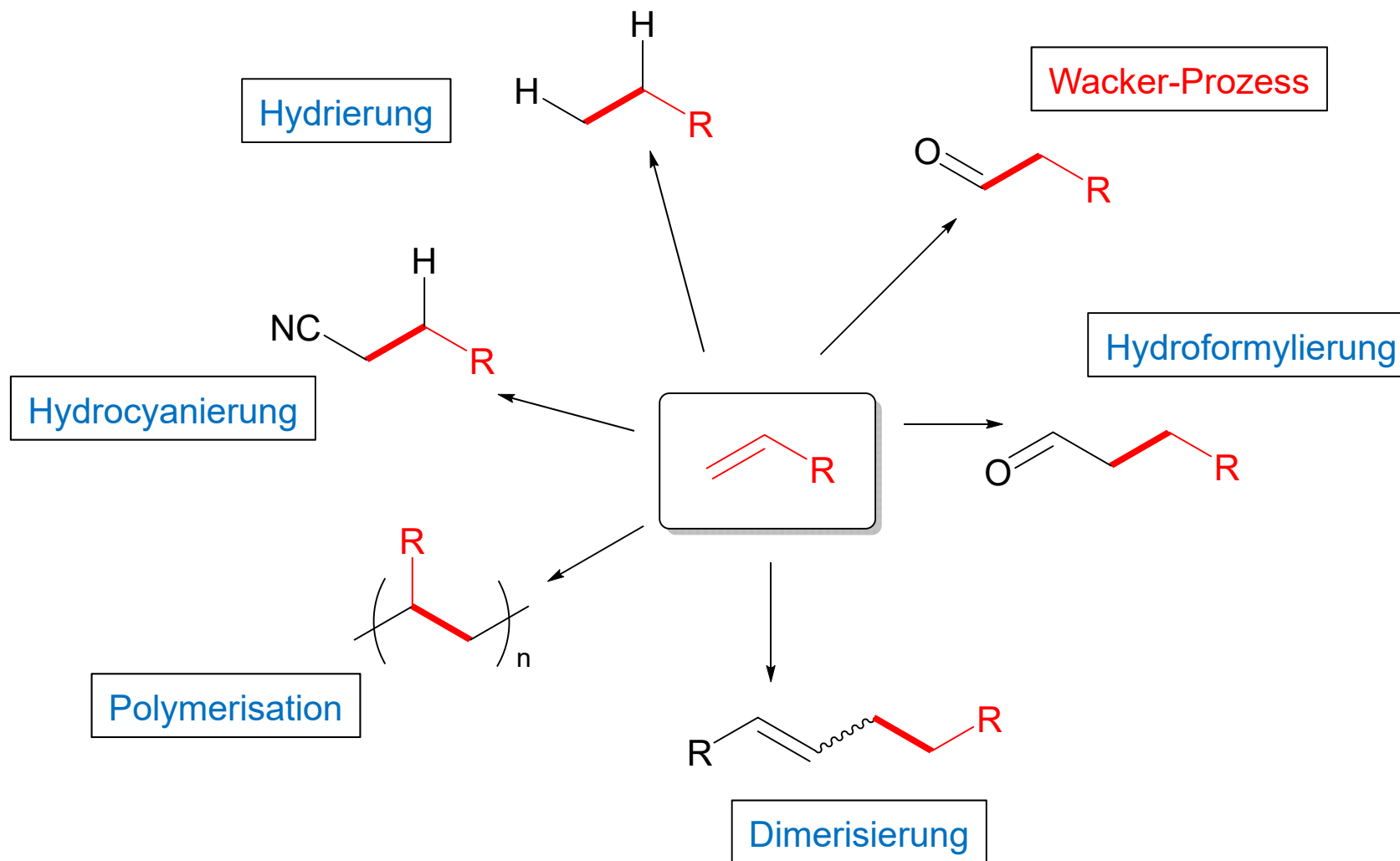


- **Wacker-Prozess** zu Acetaldehyd, ca. 1 Mio t/a, stark rückläufig
- entscheidender Schritt: C-O-Bindungsknüpfung,
Addition eines O-Nucleophils an Pd-koordiniertes Ethen

Wacker-Prozess: Mechanismus



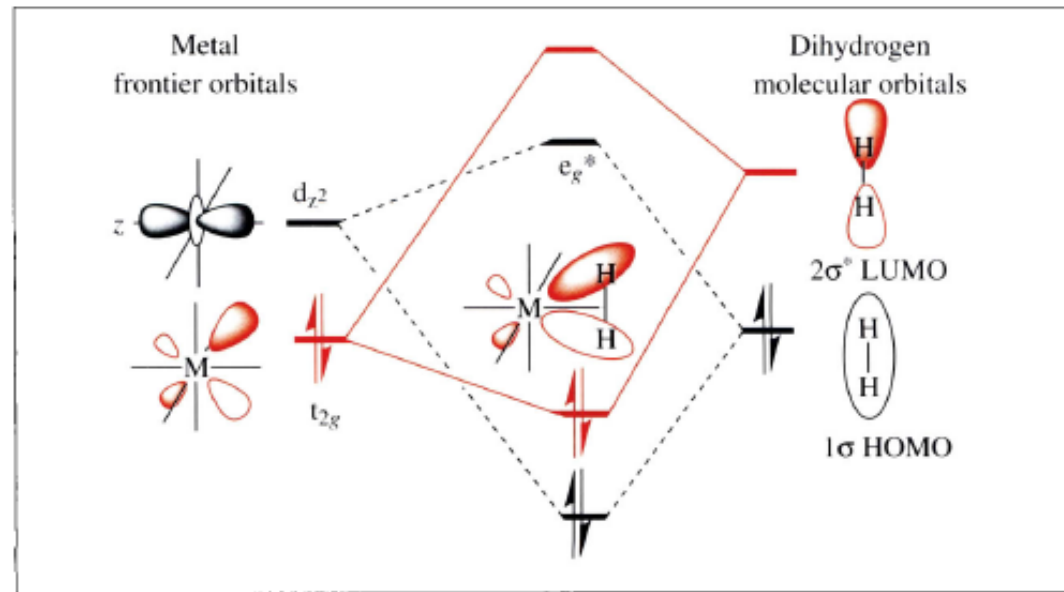
Synthesen mit Olefinkomplexen: Übersicht



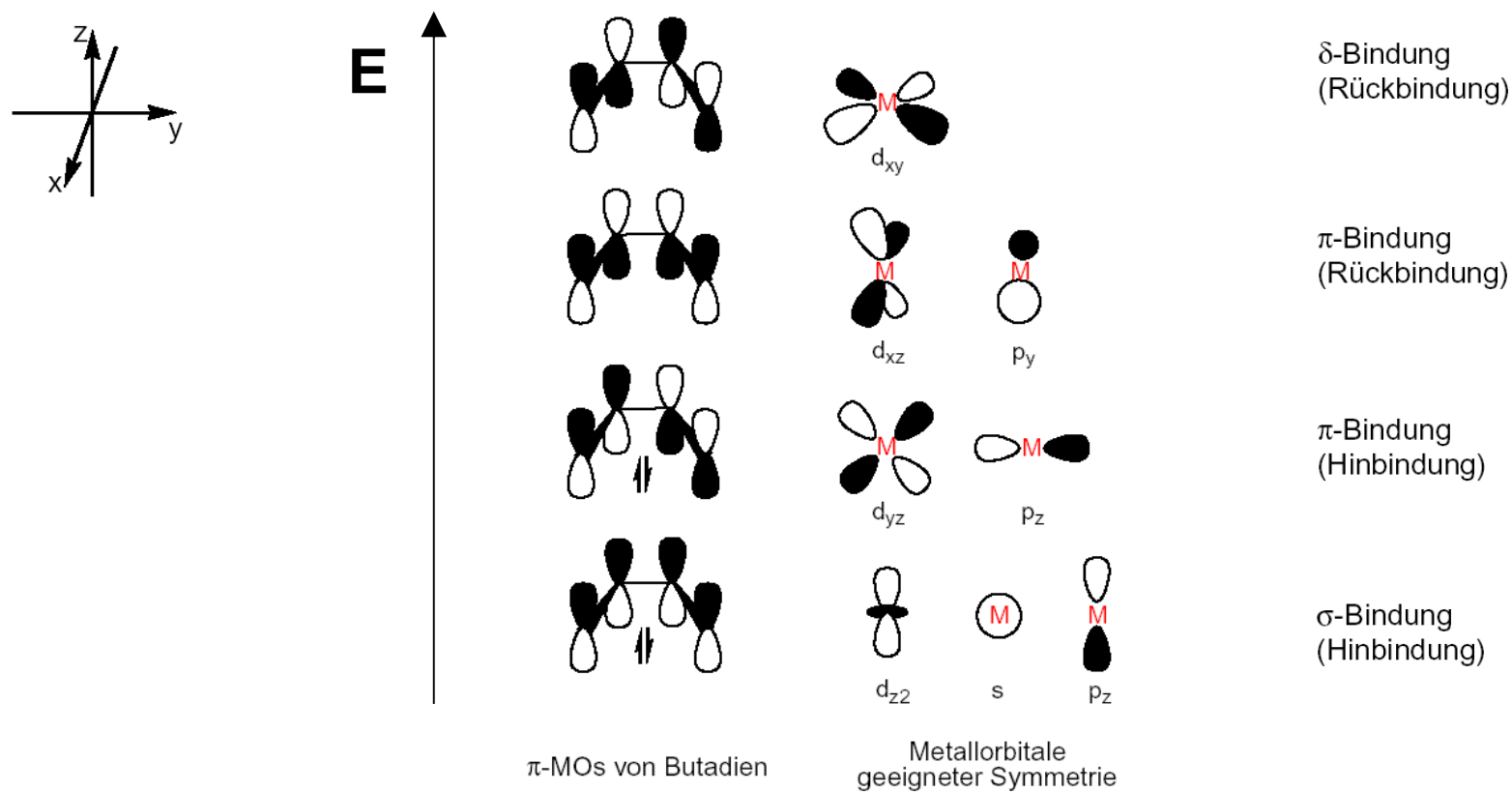
Zusammenfassung: Olefin-Komplexe

- Synthesemethoden
- Olefin-M-Bindung: Chatt-Dewar-Duncanson-Modell, Donor-Akzeptor-Synergismus, Addukt vs. Metallacyclopropan
- Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften, Dynamik
- Stabilitätstrends
- Reaktivität:
 - Insertionsreaktionen
(in M-H und M-C; Isomerisierung, Hydrierung, Polymerisation)
 - Additionsreaktionen
(Aktivierung für nucleophilen Angriff, z.B. Wacker-Prozess)

Genauso, nur anders: H₂-Komplexe



Komplexe konjugierter Diene

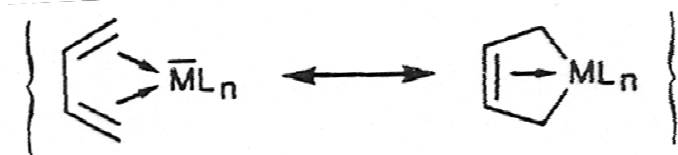


Wechselwirkung HOMO/LUMO des Diens mit Metall:

Komplexe konjugierter Diene

Addukt

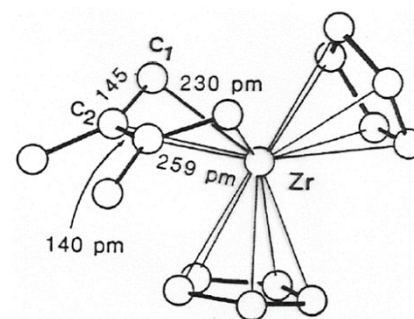
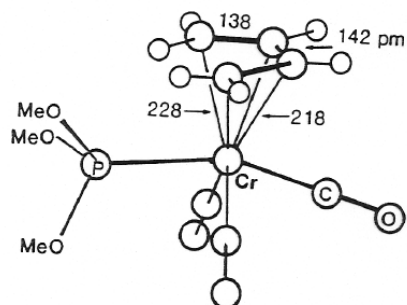
neutrales Dien
L₂ (4 Elektronen)



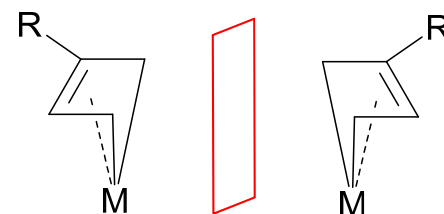
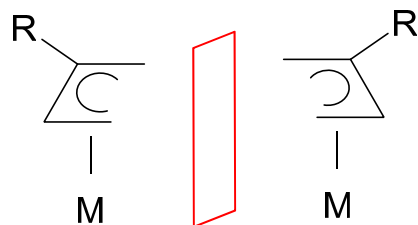
Metallacyclus

Endiyl-Dianion
LX₂ (6 Elektronen)

-- Rückbindung --

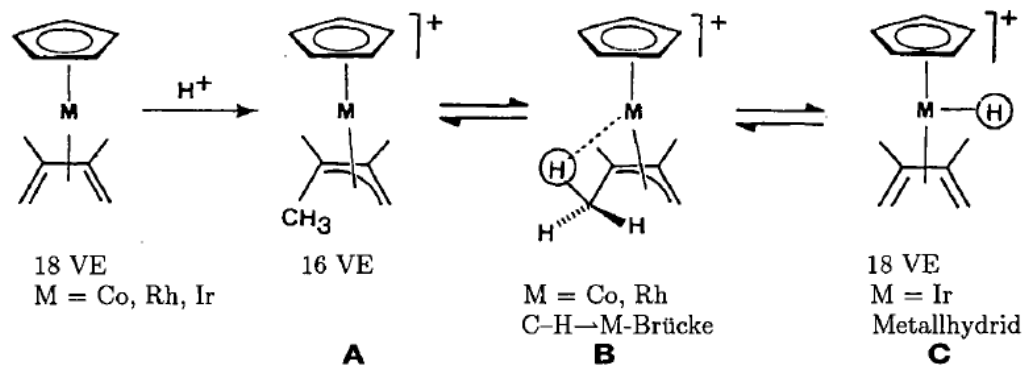
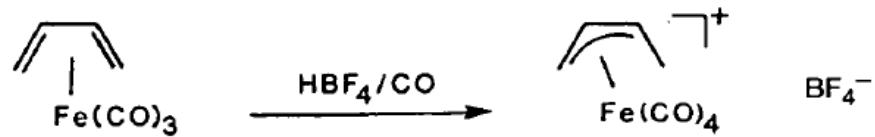


Dien

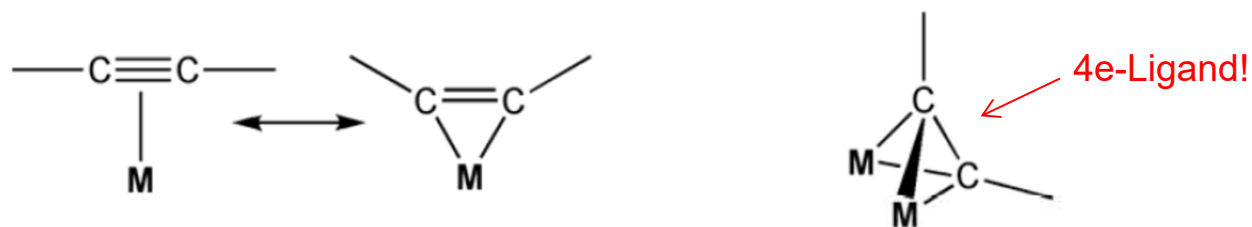


Endiyl

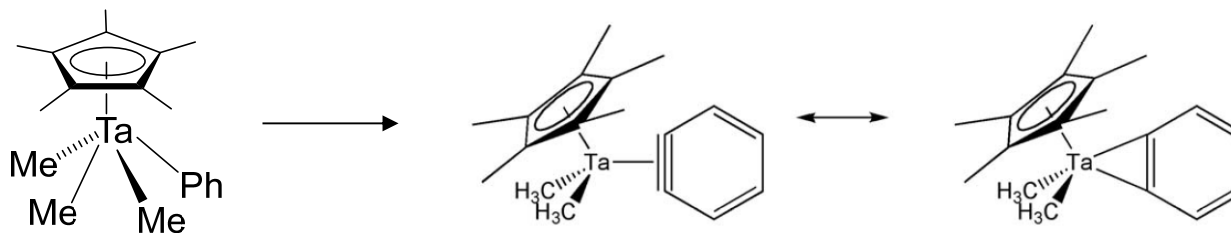
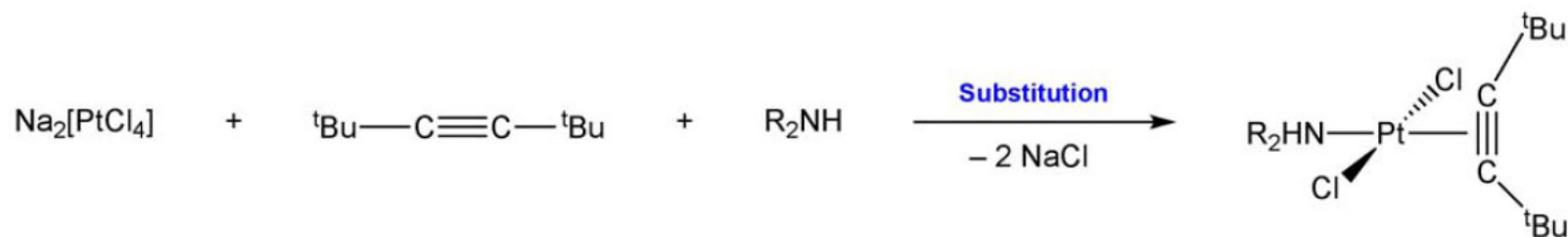
Komplexe konjugierter Diene - Reaktionen



Kapitel 3: Alkin-Komplexe



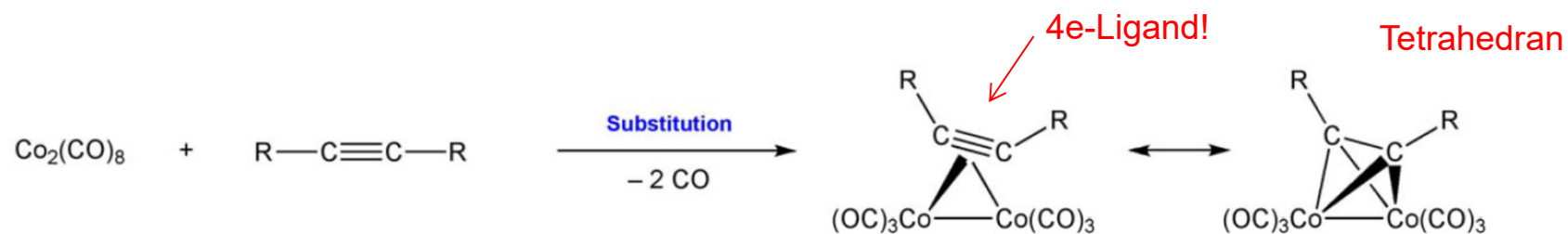
- Bindung ähnlich wie bei Olefinen, aber 4 e im π -System
- größere strukturelle Vielfalt
- häufig stabilere Komplexe als mit Olefinen



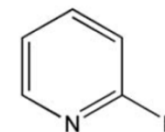
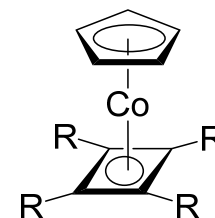
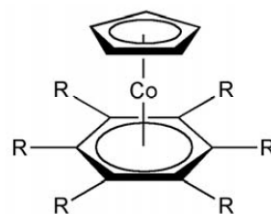
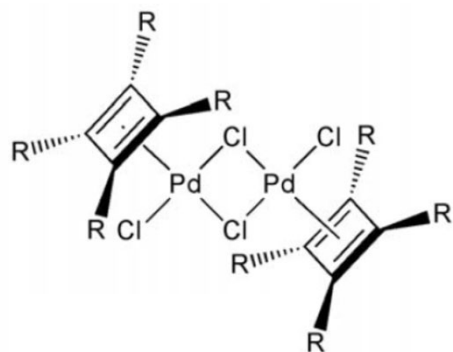
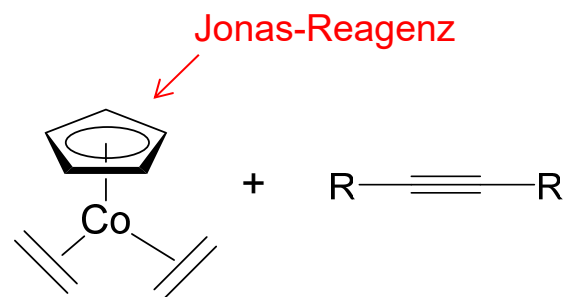
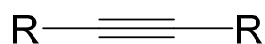
Schrock, 1979

Stabilisierung eines Arins

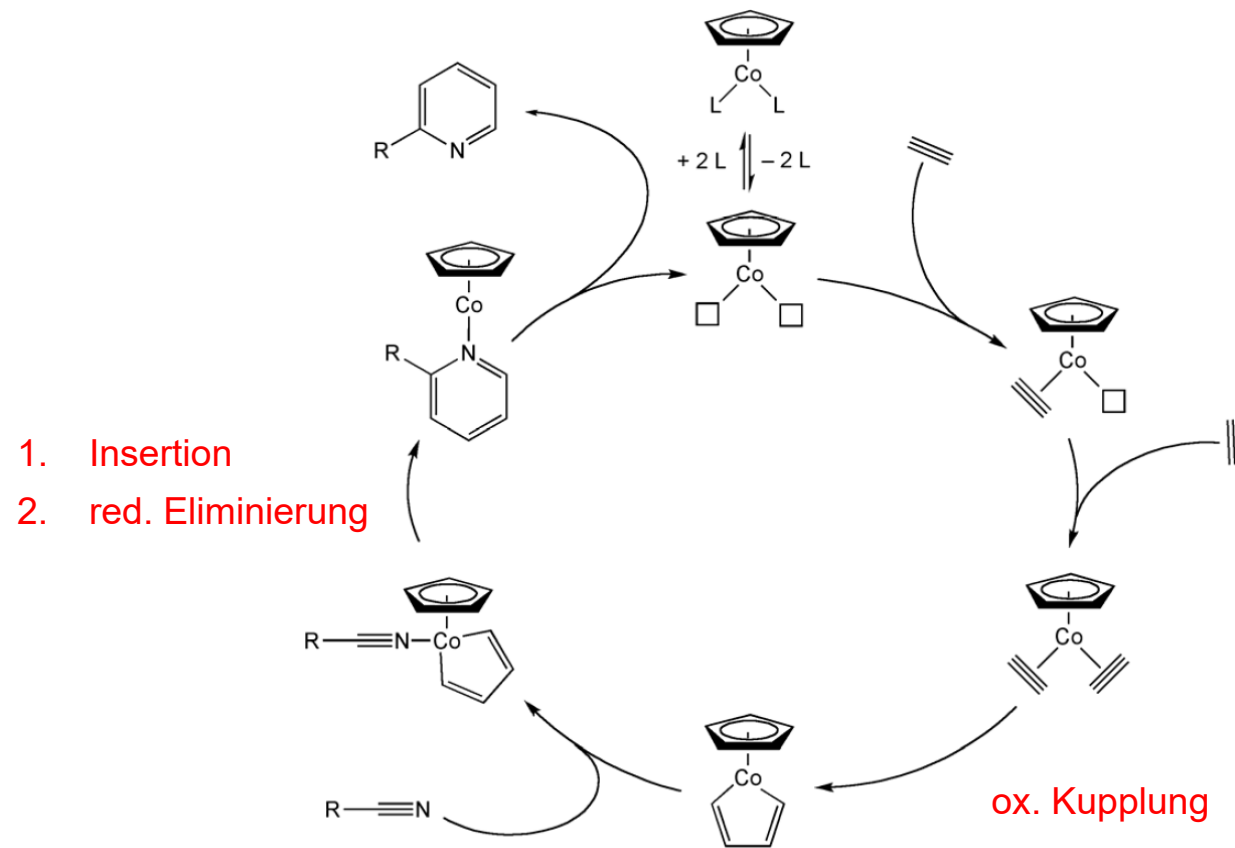
Alkin-Komplexe



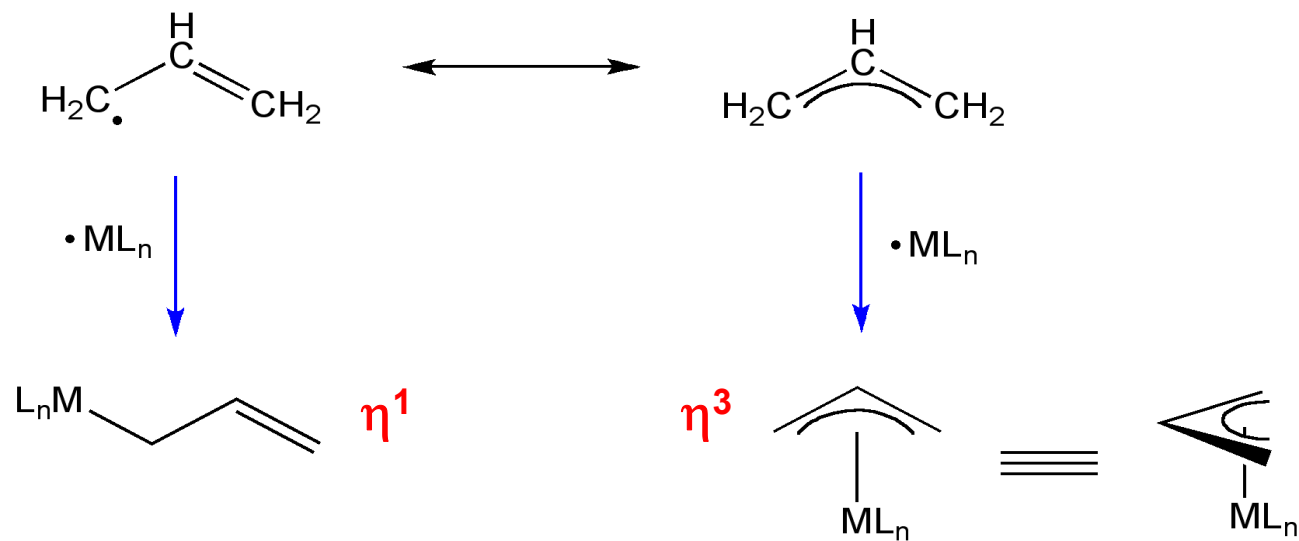
Alkin-Cyclooligomerisierungen, z.B.



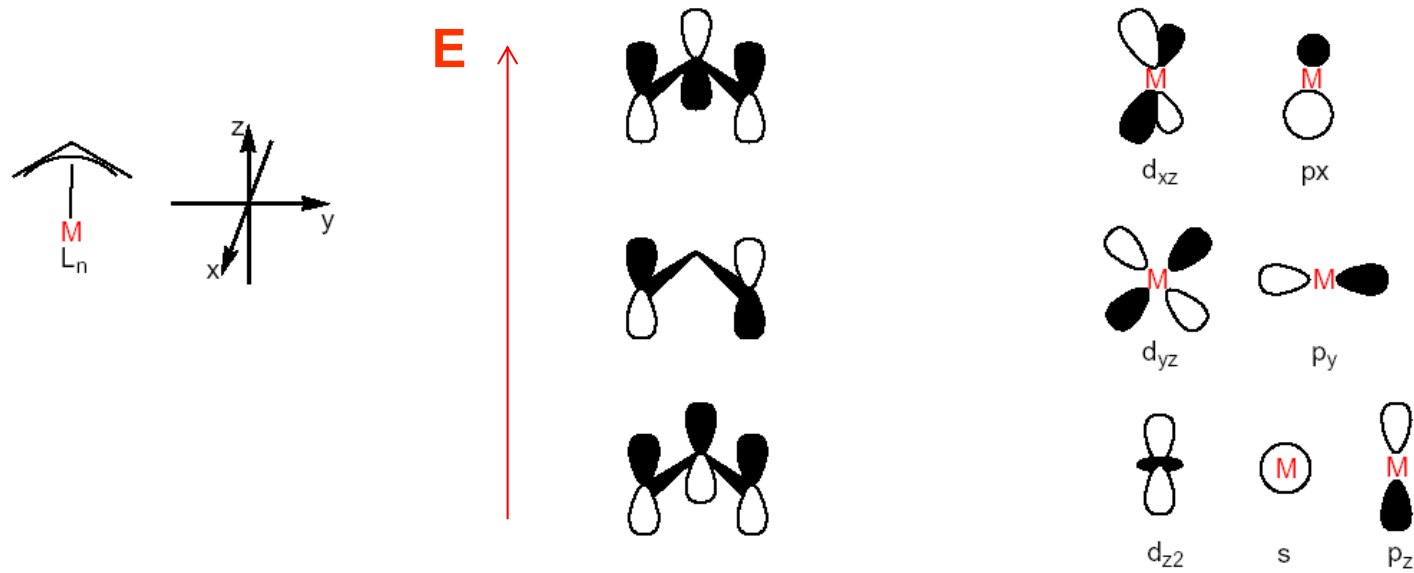
Alkin-Komplexe



Kapitel 4: Allyl-Komplexe



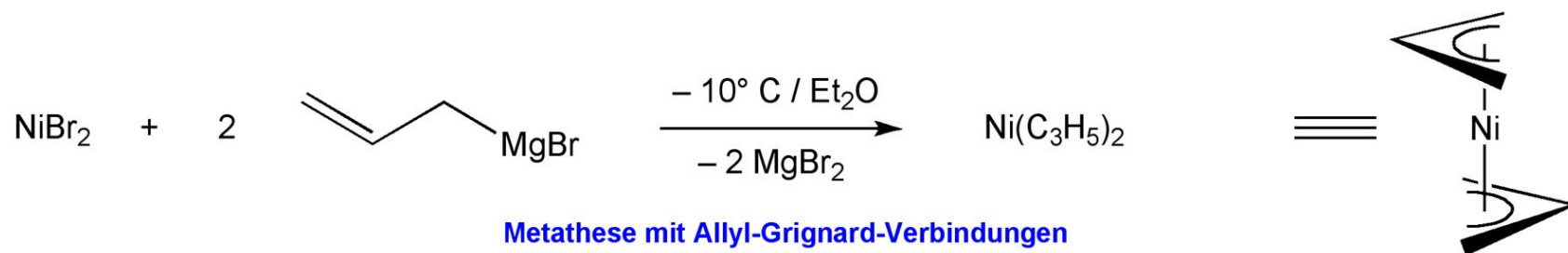
Allyl-Komplexe - Bindungsverhältnisse



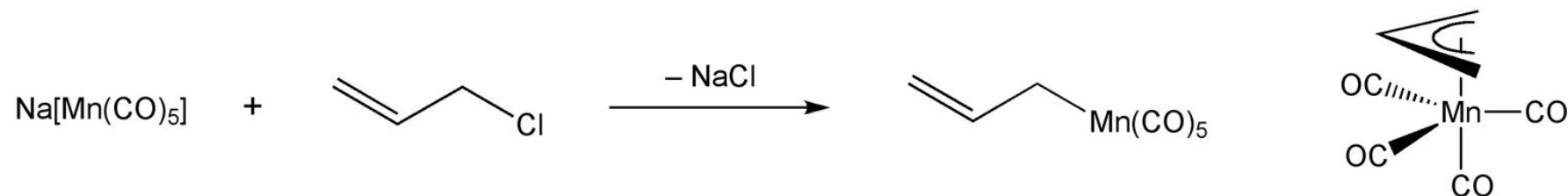
- mit elektropositiven M (Li, Na, Mg): Reduktion unter Bildung von C₃H₅⁻
- mit Übergangsmetallen: Bildung von kovalenten Bindungen

Allyl-Komplexe - Synthesen

Allylradikale instabil, daher Synthesen aus C_3H_5^- oder C_3H_5^+ Reagenzien

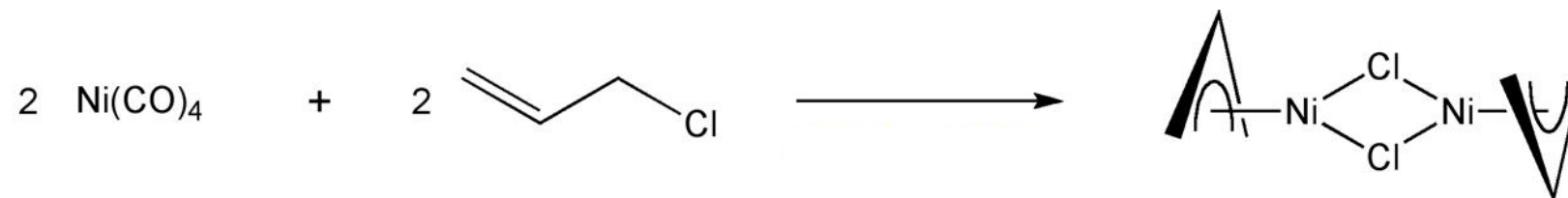


nucleophiles „ C_3H_5^- “-Reagenz



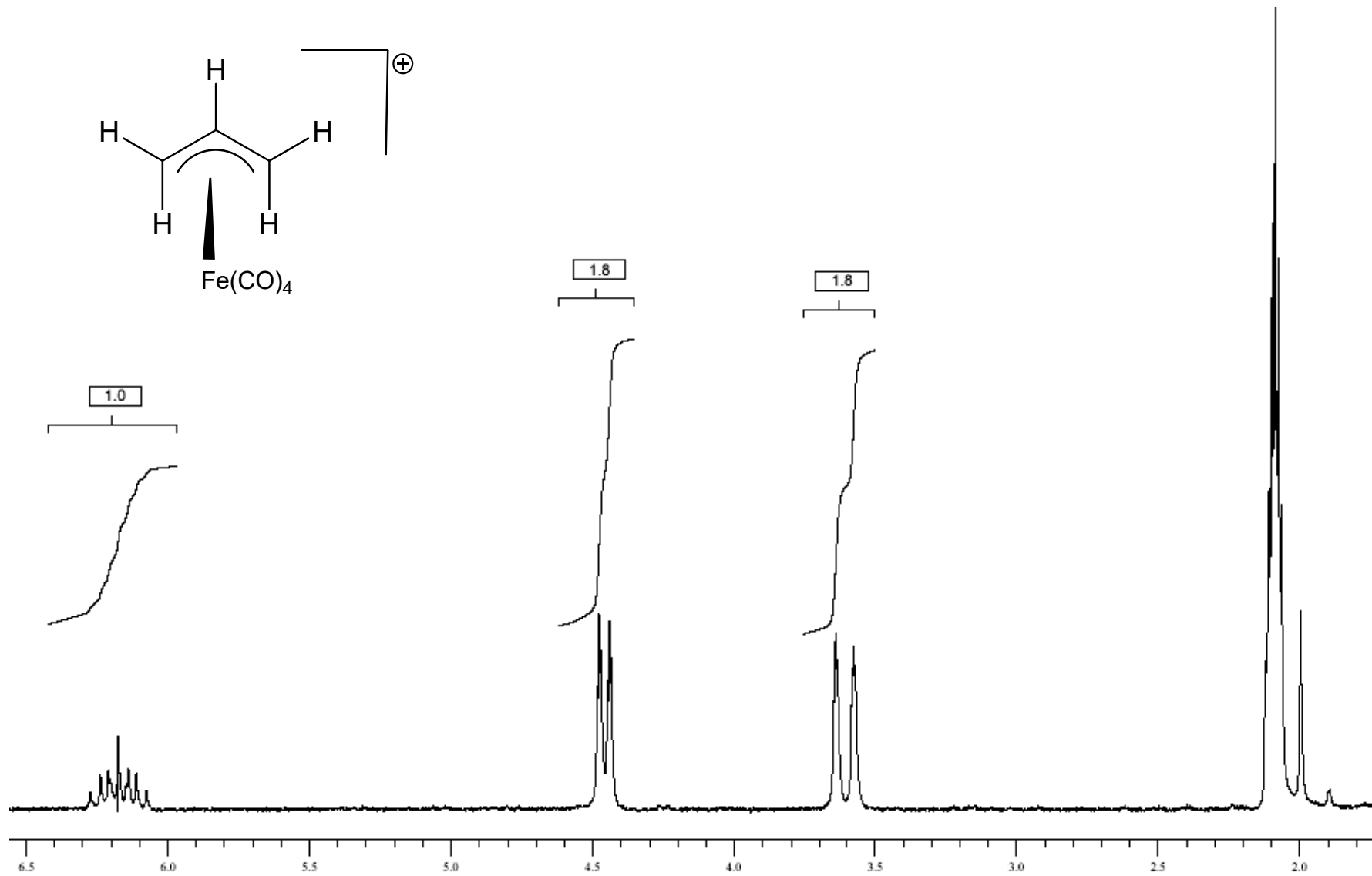
elektrophiles „ C_3H_5^+ “-Reagenz

Allyl-Komplexe - Synthesen

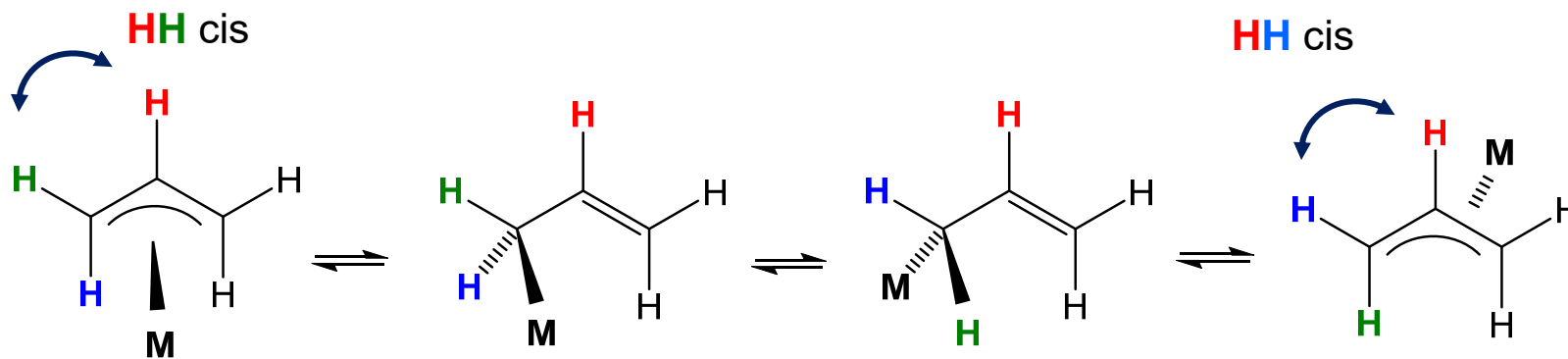
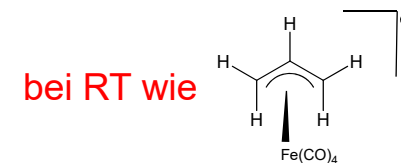
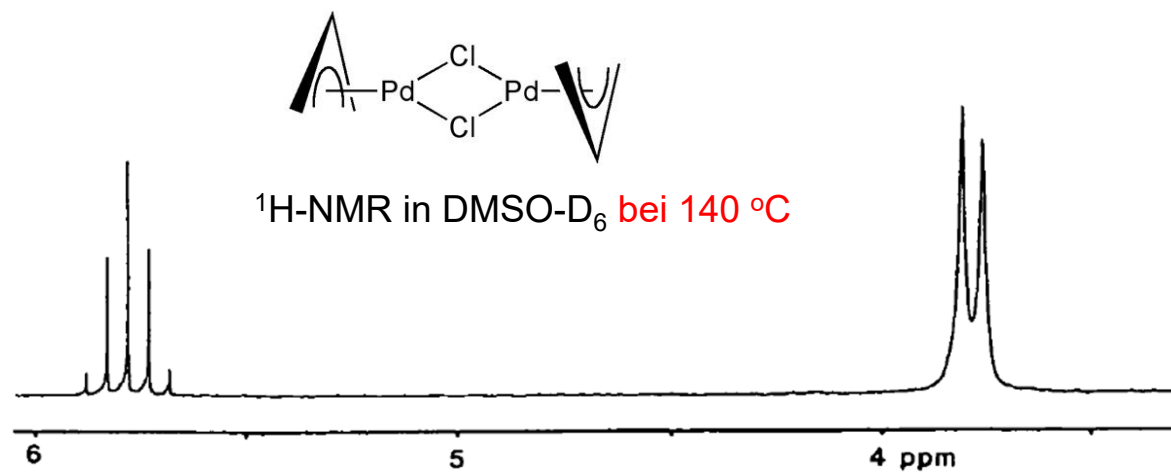


Synthese der analogen Pd-Verbindung:

Allyl-Komplexe: NMR-Spektroskopie

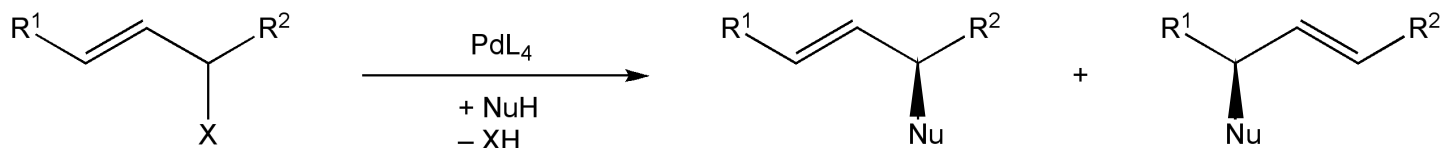


Allyl-Komplexe: NMR-Spektroskopie



Allyl-Komplexe: Reaktionen

Nukleophile Substitution allylischer Elektrophile – Trost-Tsuji-Reaktion → organische Synthese



X = OAc, OCO₂R, OTs

Nu: Carbanionen, z.B. Malonat,
Amine, Phenole

identisch für R¹ = R² = H

enantiomer für R¹ = R² ≠ H

diastereomer für R¹ ≠ R²

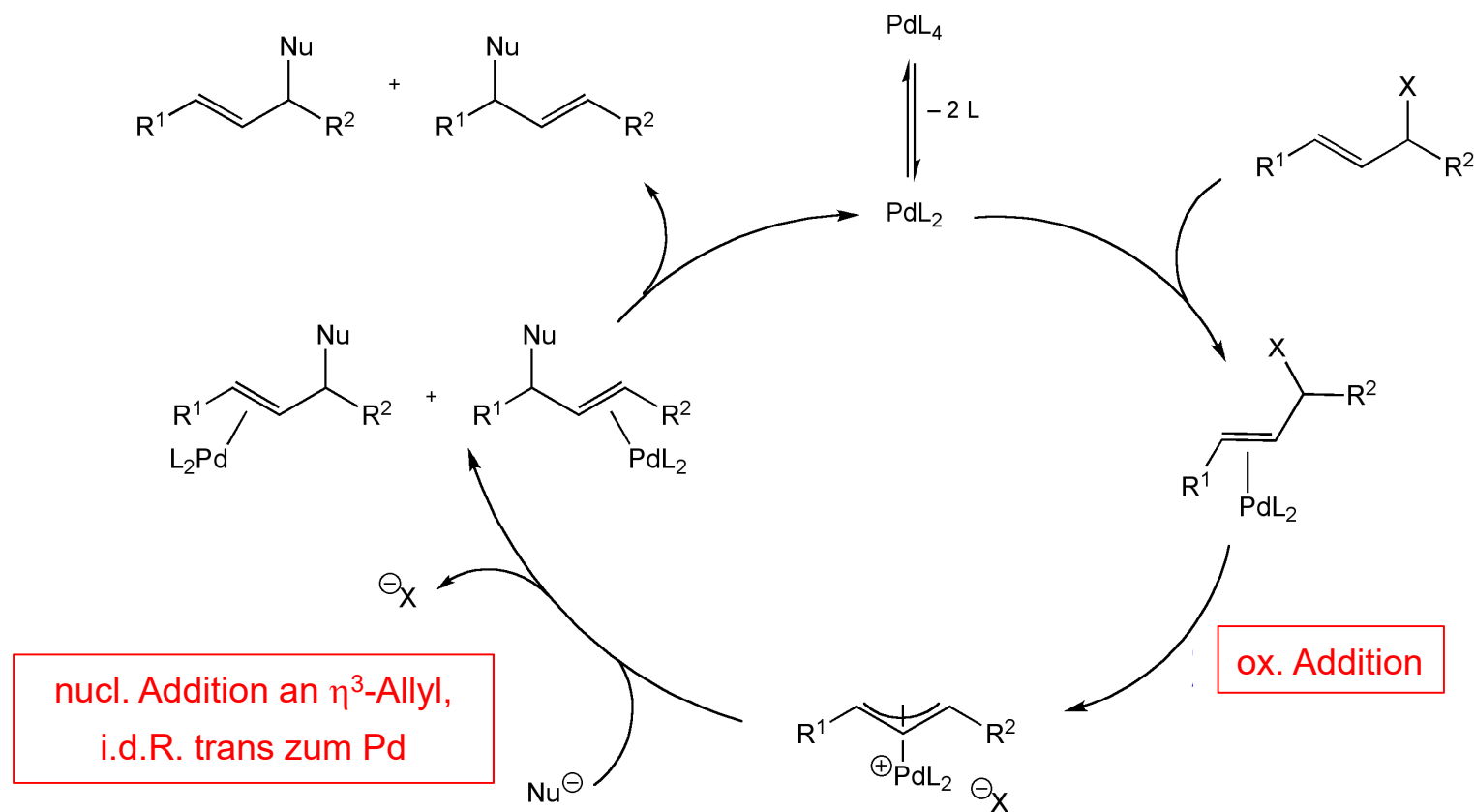
→ Stereo-, Regioselektivität?

→ Kontrolle durch geeignete Liganden

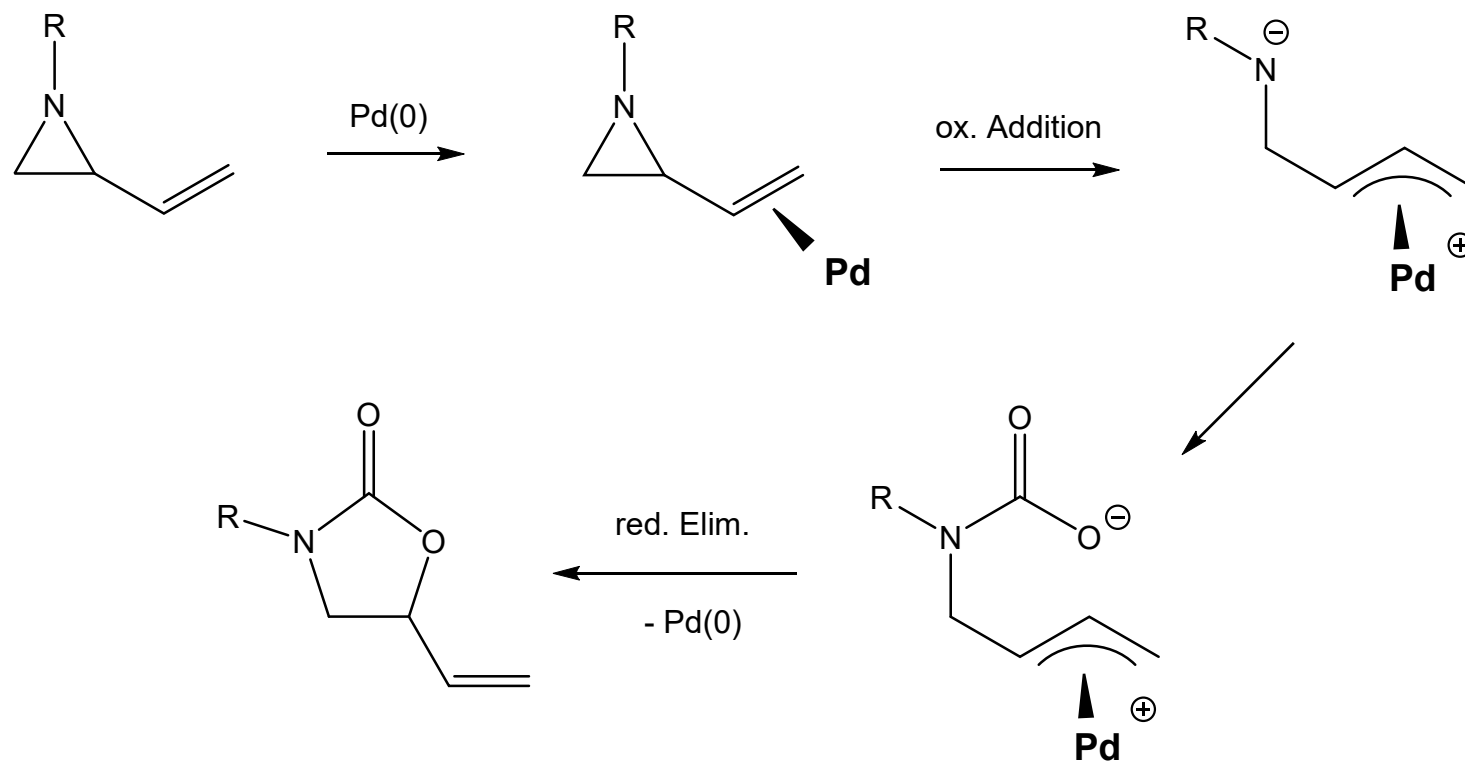
Allyl-Komplexe: Reaktivität

Mechanismus der Pd-katalysierten Trost-Tsuji-Reaktion

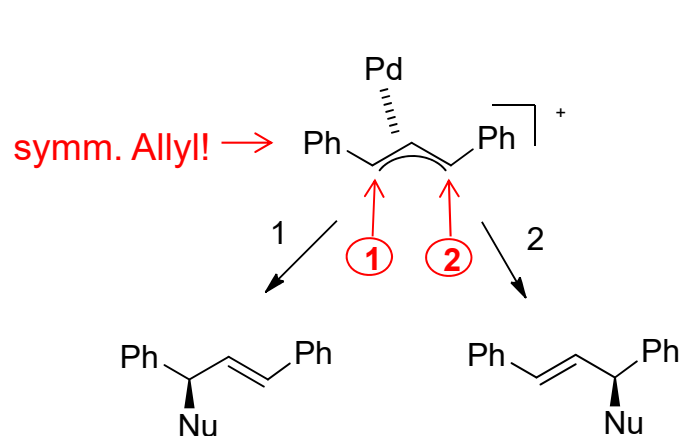
z.B. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ oder Pd_2dba_3



Anwendung: Ringöffnung von Vinylaziridinen über Pd-Allyl-Komplexe

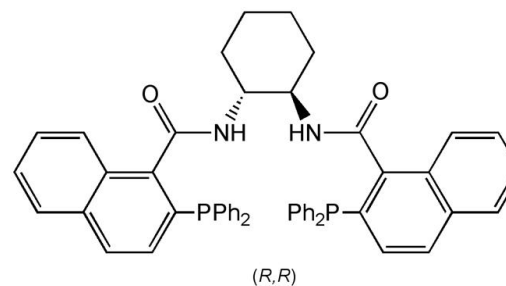


Allyl-Komplexe: Reaktivität



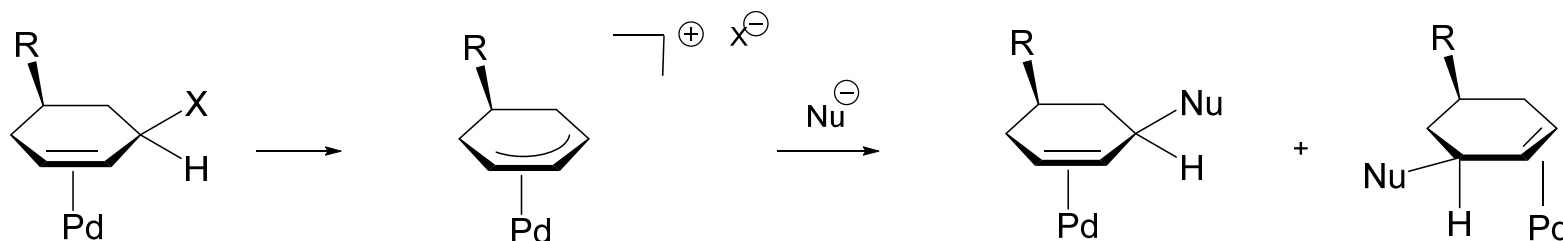
Enantiomere

1 und 2: enantiotopie Positionen



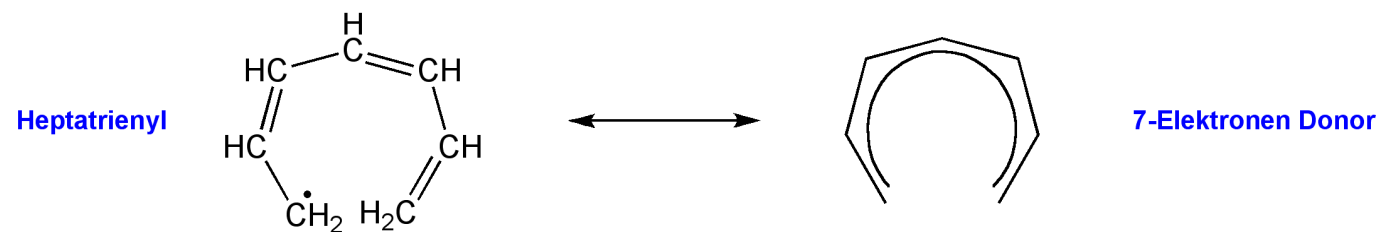
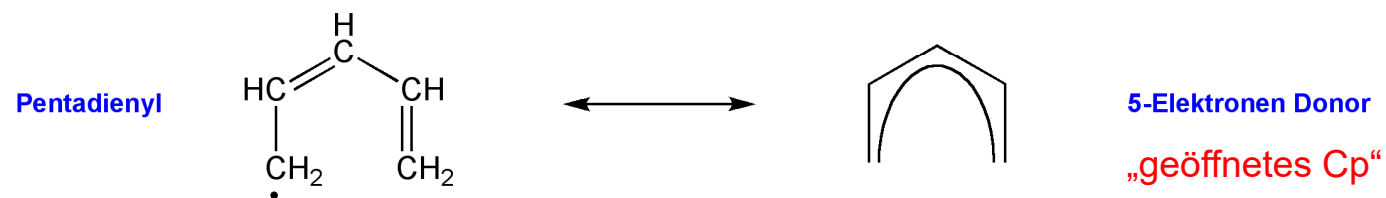
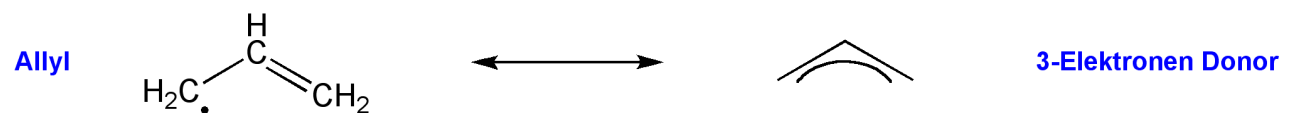
chiraler P,P-Ligand ermöglicht Diskriminierung
der enantiotopie Positionen
(→ nun diastereotop)

Nachweis des stereochemischen Verlaufs:

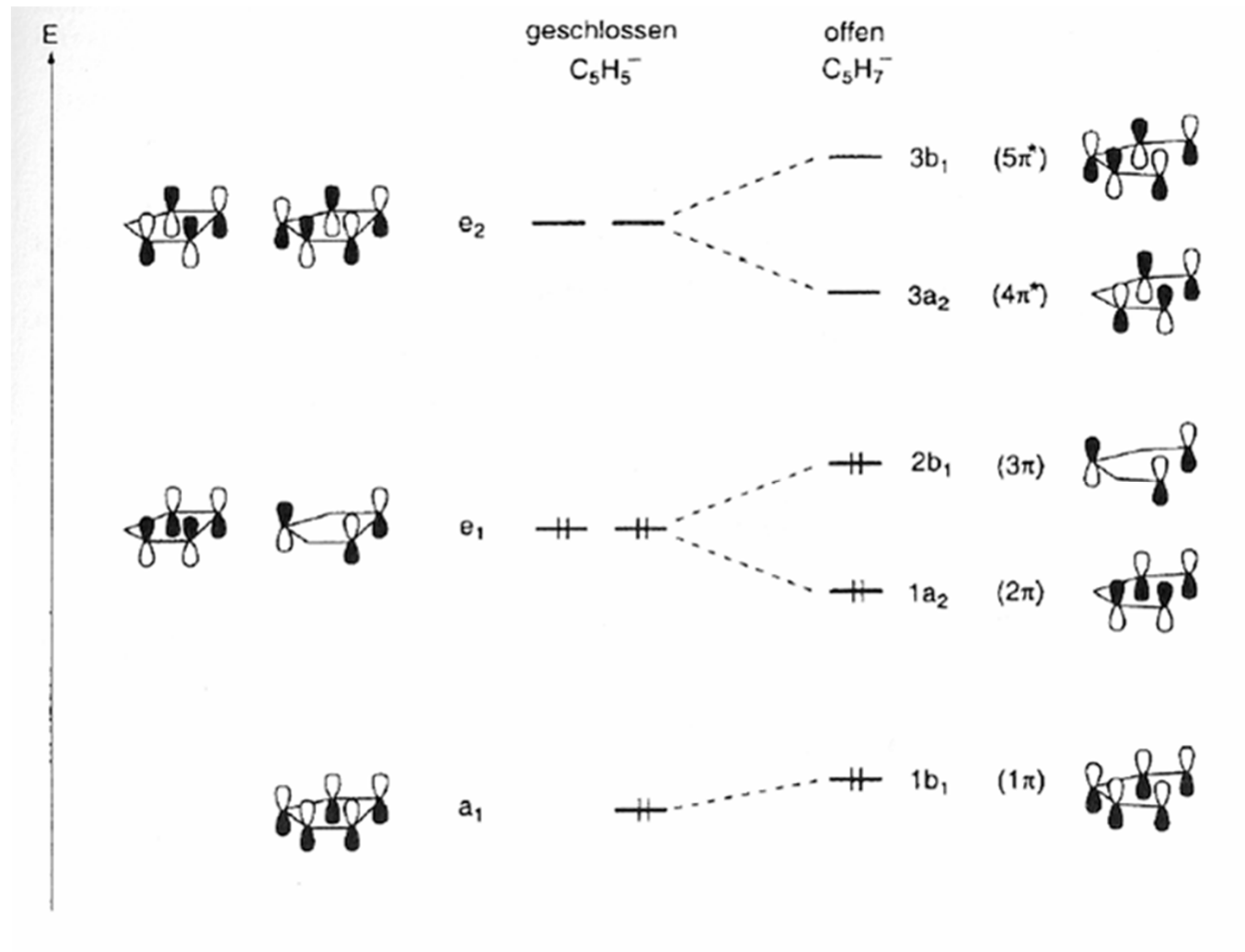


Doppelte Inversion = Retention

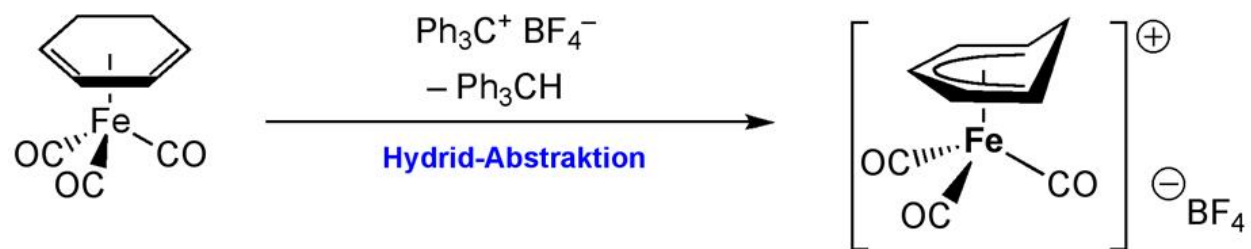
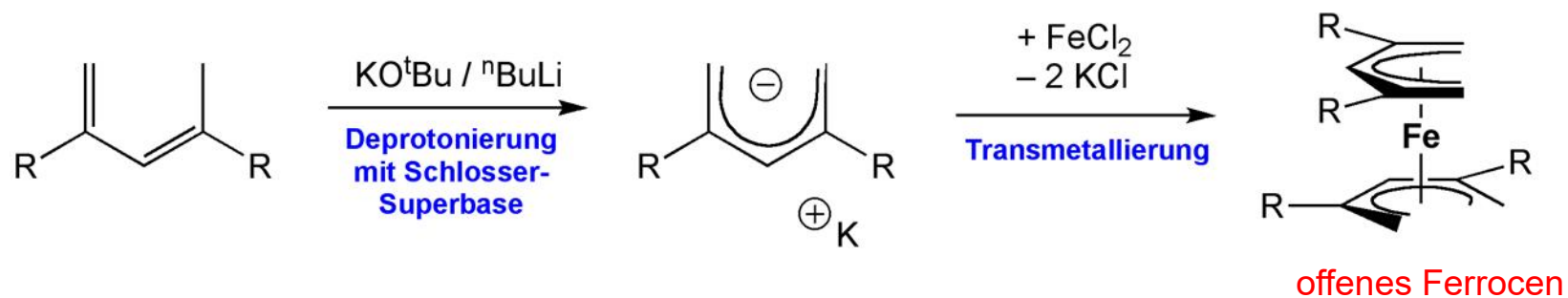
Vinyloge Allylsysteme



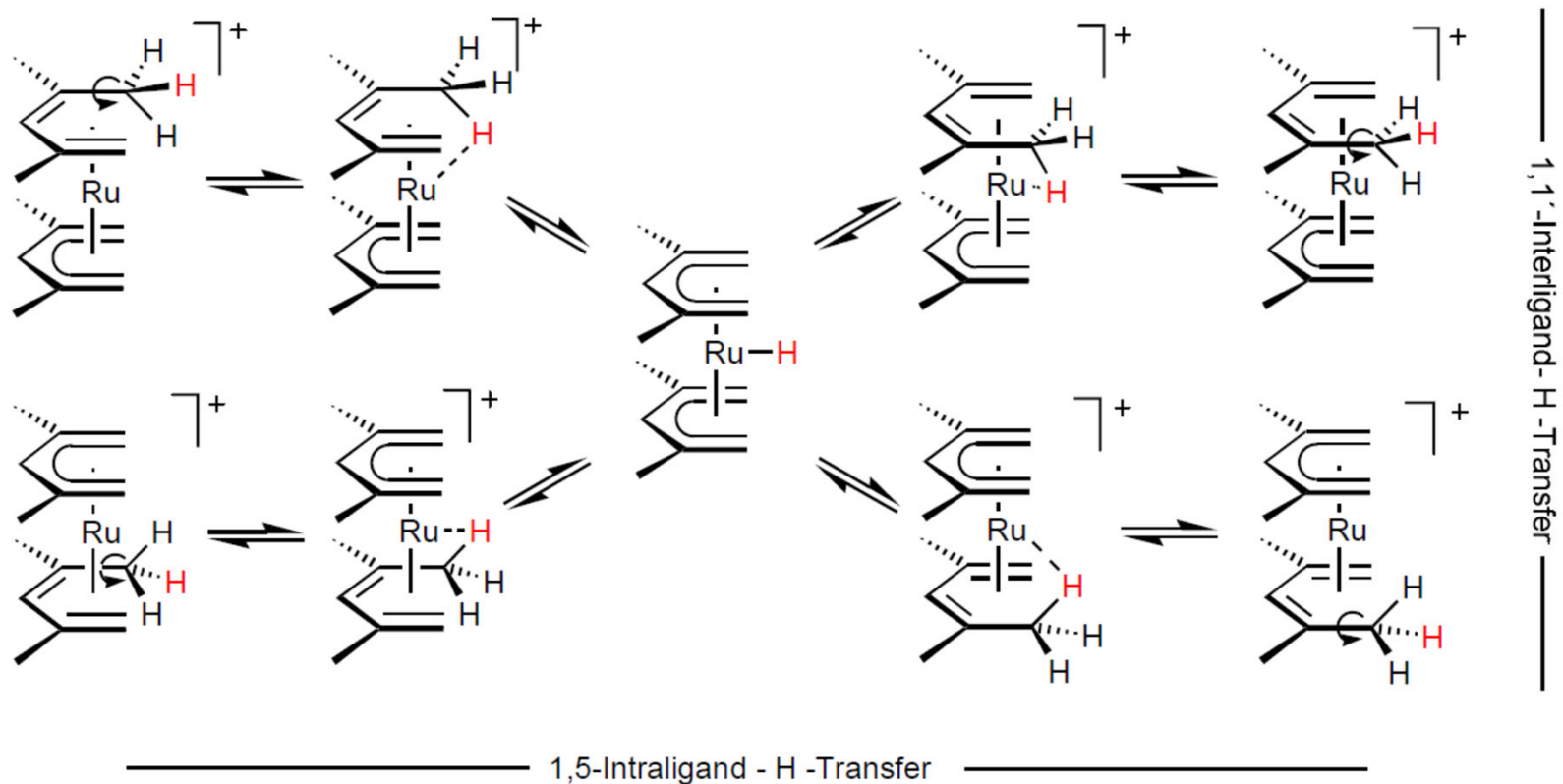
MO-Diagramme von Cp⁻ und Pentadienyl⁻



Pentadienylkomplexe



Dynamisches Verhalten in protoniertem, offenem Ruthenocen



- C-H-Bindung als 2e-Ligand für M: agostische Wechselwirkung (Vgl. H_2 -Komplexe)
- mit D^+ H/D-Austausch an den terminalen CH_2 -Gruppen