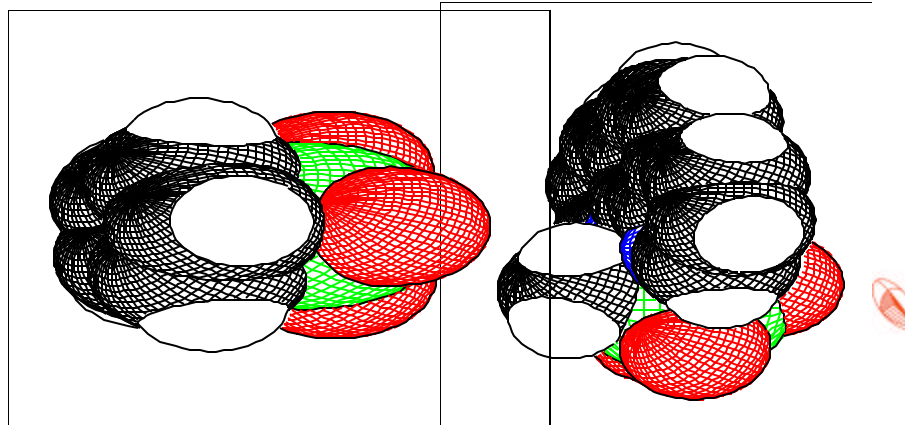
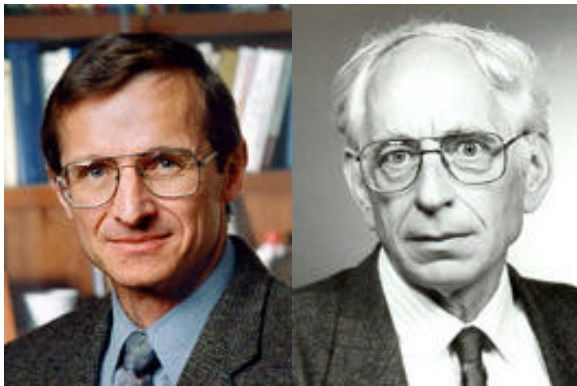
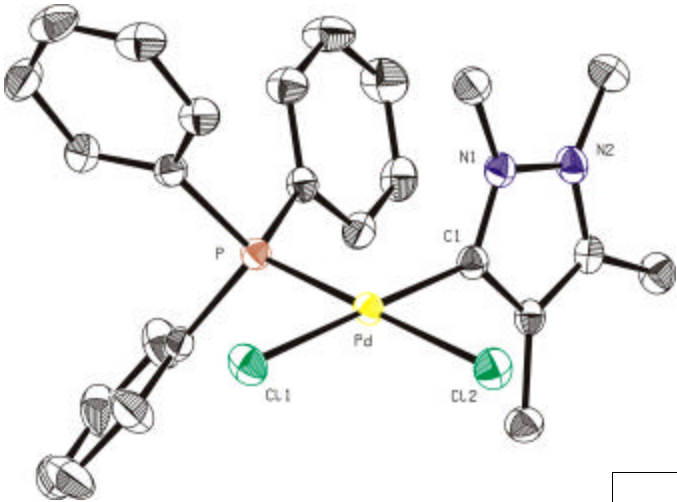


Organometallchemie

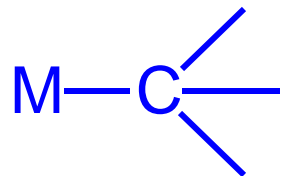
Grundlagen



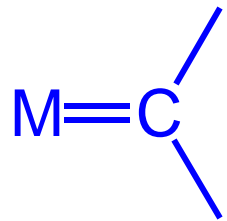
Komplexe mit Metall-Kohlenstoff Bindungen



Carbonyl-Komplexe



Alkyl-Komplexe

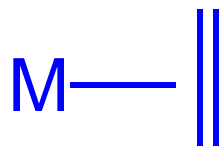


Carben- oder Alkyliden-Komplexe



Carbin- oder Alkylidin-Komplexe

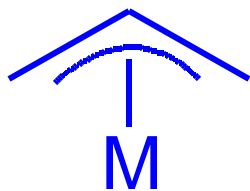
Komplexe mit Metall-Kohlenstoff Bindung



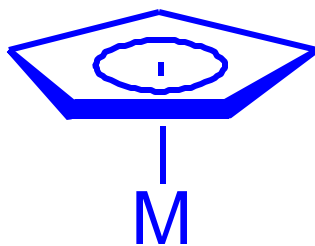
Alken-Komplexe



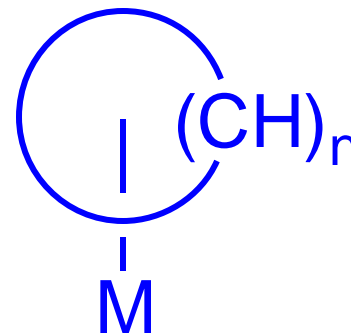
Alkin-Komplexe



Allyl-

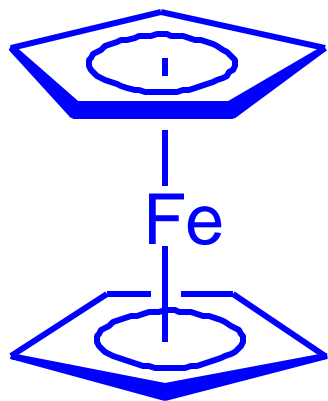


Cyclopentadienyl-

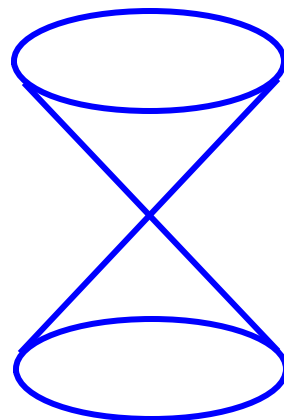


Aren-Komplexe

„Brötchen“ oder „Doppelkegel“



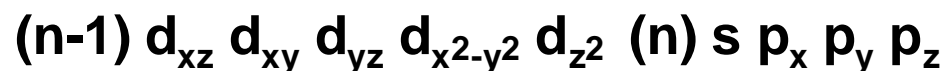
**G. Wilkinson:
Sandwich-Structure**



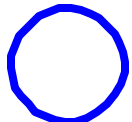
**E. O. Fischer:
Doppelkegel-Struktur**

Bindungsverhältnisse in Übergangsmetallen

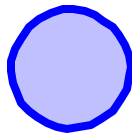
Es stehen 9 Valenzorbitale für die Wechselwirkung mit organischen Molekülen (Liganden) zur Verfügung:



nur teilweise Besetzung:



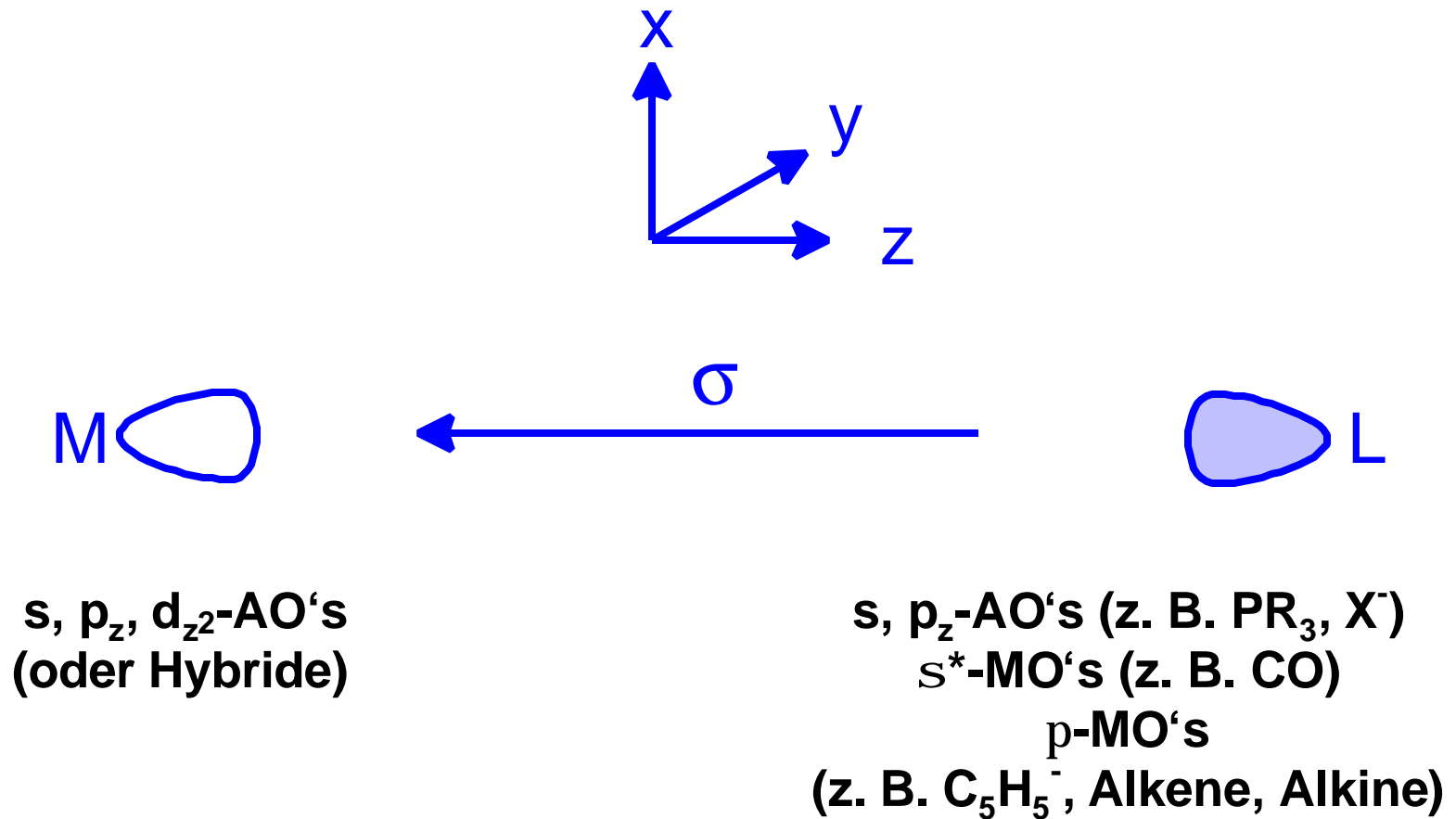
leere Orbitale \rightarrow Metall als Elektronenakzeptor



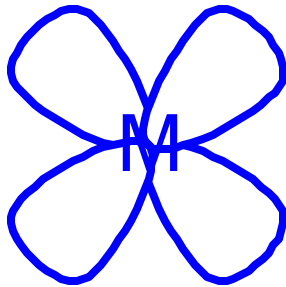
besetzte Orbitale \rightarrow Metall als Elektronendonator

(Achtung: mit der Schraffur ist hier nicht die Phase gemeint!)

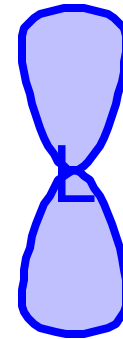
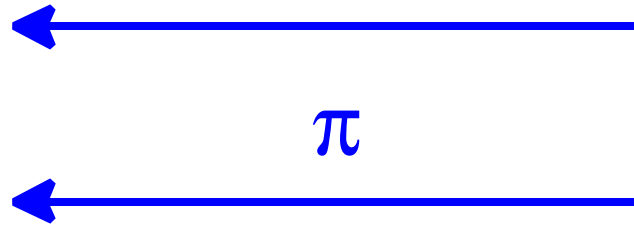
Die s-„Hinbindung“



Die p-„Hinbindung“

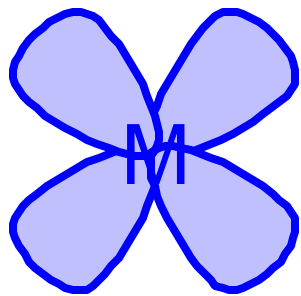


d_{xz} , d_{yz} , p_x , p_y -AO's
(oder Hybride)

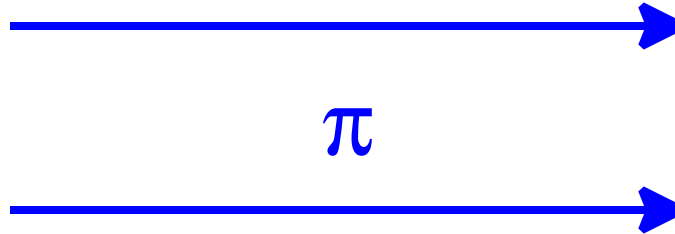


p_x , p_y -AO's
(z. B. X^- , OR^- , NR_2^-)
 p -MO's
(z. B. CO, $C_5H_5^-$, Alkine)

Die p-„Rückbindung“

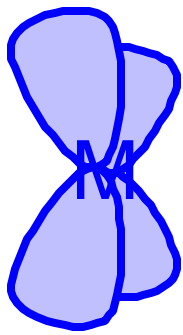


d_{xz} , d_{yz} -AO's
(oder Hybride)

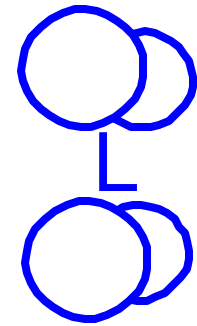
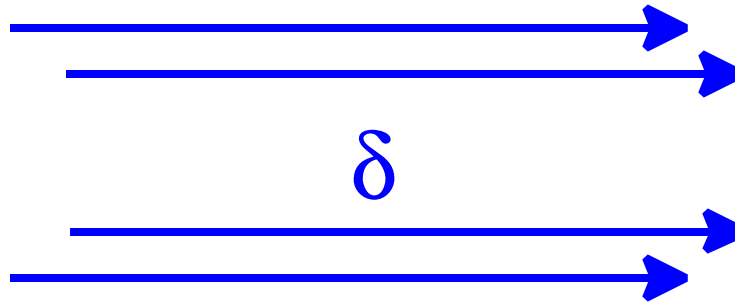


p_x , p_y , d_{xz} , d_{yz} -AO's
(z. B. Carbene, PR_3)
 p^* -MO's
(z. B. CO, Alkene, Alkine)
 s^* -MO's (z. B. H_2)

Die d-„Rückbindung“



$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ -AO's



p^* -MO's
(z. B. $C_5H_5^-$, Alkine)

Elektroneutralitätsprinzip

Metall soll ungeladen vorliegen („Faustregel“).

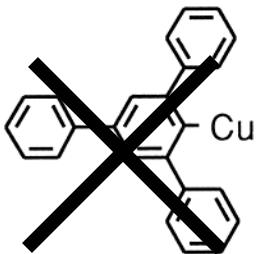
$^0\text{W}(\text{CO})_6$ CO als (schwacher) σ -Donator/starker π -Akzeptor

$^{+6}\text{W}(\text{CH}_3)_6$ CH_3 als starker σ -Donator/schwacher π -Akzeptor

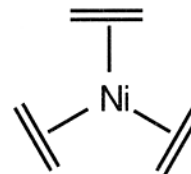
siehe auch z. B.

$[\text{CoL}_6]^{3+}$ $\text{L} = \text{NH}_3, \text{F}^- \dots$ stark elektronegative Donoratome

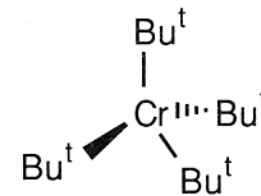
Koordinationszahlen



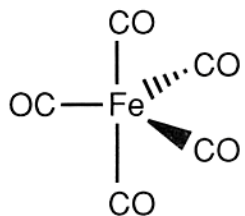
CN 2



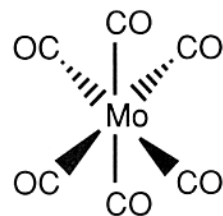
CN 3



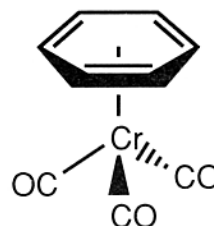
CN 4



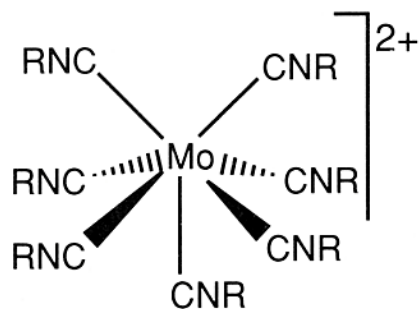
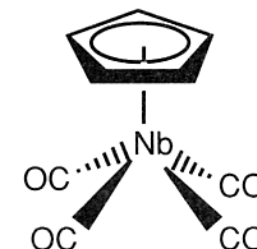
CN 5



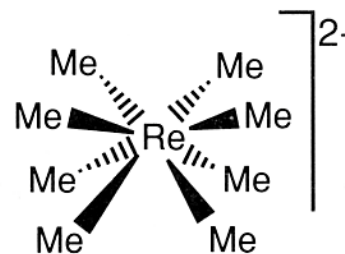
CN 6



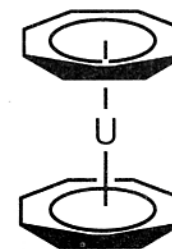
Piano stool half-sandwich complexes



CN 7



CN 8



Sandwich complex

Hybrid-Orbitale

Hybrid-Orbitale		
Koordinationszahl	räumliche Anordnung	Hybridisierung *)
2	linear	sp , dp
	gewinkelt	p² , ds, d ²
3	trigonal planar	sp² , dp ² , ds ² , d ³
	asymmetrisch planar	dsp
	trigonal pyramidal	p³ , d ² p
4	tetraedrisch	sp³ , sd ³
	schief tetraedrisch	spd ² , dp ³ , pd ³
	tetragonal pyramidal	d ⁴
5	bipyramidal	sp³d , spd ³
	tetragonal pyramidal	sp²d² , sd ⁴ , d ² p ³ , pd ⁴
	pentagonal planar	p ² d ³
	pentagonal pyramidal	d ⁵
6	oktaedrisch	sp³d²
	trigonal prismatisch	spd ⁴ , pd ⁵
	trigonal antiprismatisch	p ³ d ³

*) Wichtige Fälle sind fett gedruckt. Mehr zu diesem Thema findet man bei H. Eyring, J. Walter und G. E. Kimball, Quantum chemistry, John Wiley, New York

Molekülorbitale

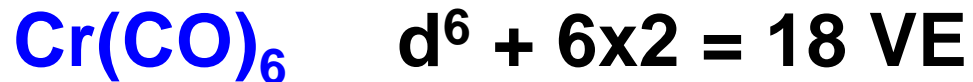
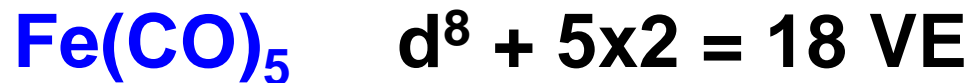
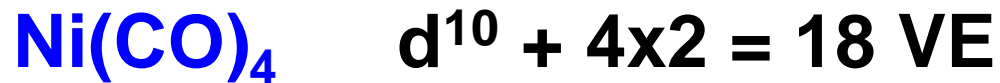
Molekülorbitale als Linearkombinationen der Atomorbitale

- **Identifizierung der Valenzorbitale von Metall und Liganden**
 - **Bildung symmetrieadaptierter Orbitale**
 - **Kombination der Orbitale:
Orbitale müssen über gleiche Symmetrie verfügen
Energien der beteiligten Orbitale müssen ähnlich sein
Kombination umso besser, je größer die Überlappung**
-

Die 18-Elektronen Regel

S \ddot{U} M-d-Elektronen + S Bindungselektronen =
S 18 Valenzelektronen

Beispiele:



Anwendungsbeispiele (1)

Ionische Zählkonvention (Elektronenpaar-Methode)

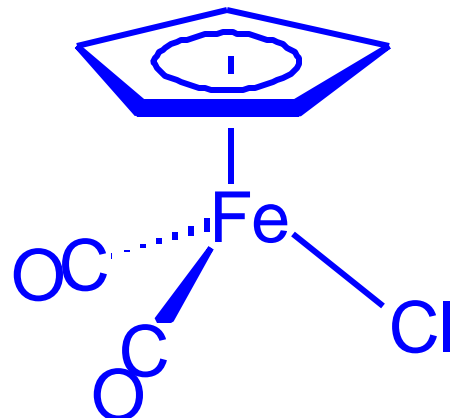
C_5H_5^- 6

2 CO 4

Cl^- 2

$\text{Fe}(+II)$ 6

S 18



Kovalente Zählkonvention (Neutralligand-Methode)

C_5H_5 5

2 CO 4

Cl 1

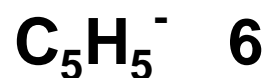
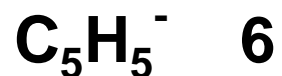
$\text{Fe}(\text{O})$ 8

S 18

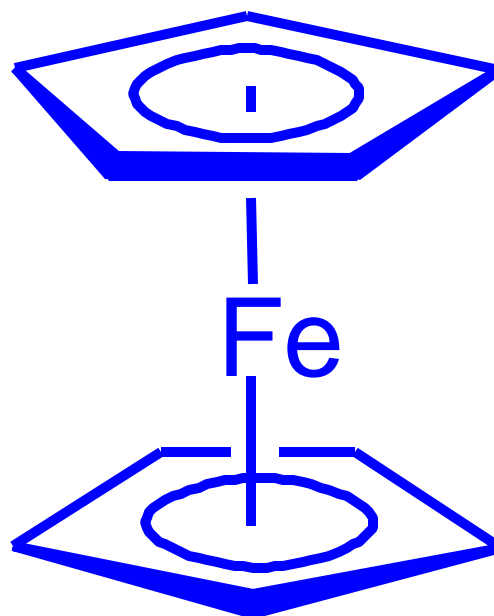
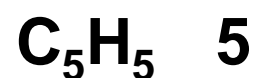
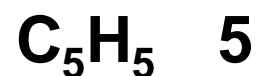


Anwendungsbeispiele (2)

Ionische Zählkonvention



Kovalente Zählkonvention

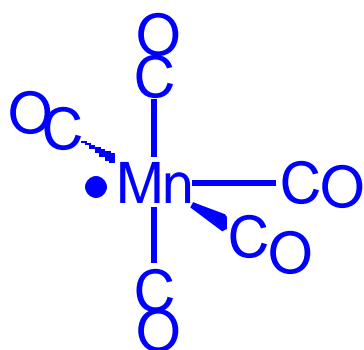


Experimentell gefundene Ladungsverteilung: $\text{Fe}^{+0,2}/\text{C}_5\text{H}_5^{-0,1}$ stark kovalent;

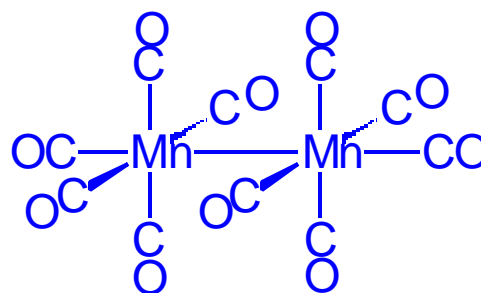
andererseits: $2 \text{NaCp} + \text{FeCl}_2 \text{ (R)} \rightarrow \text{Cp}_2\text{Fe} + 2 \text{NaCl}$

Metall-Metall Bindungen

Ungerade Anzahl an Valenzelektronen \Rightarrow Metall-Metall-Bindung

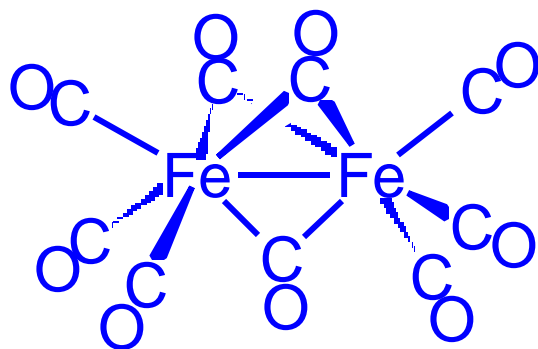


Mn(0) 7
5 CO 10
S 17



Mn(0) 7
5 CO 10
M-M 1
S 18

Mn₂(CO)₁₀



Fe(0) 8
3 CO 6
3 m₂-CO 3
M-M 1
S 18

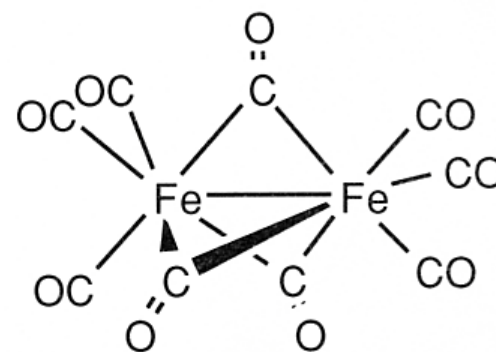
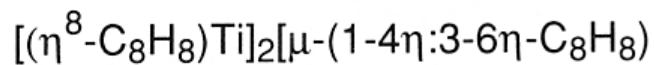
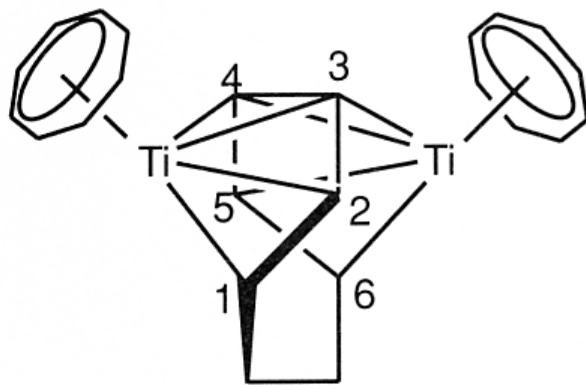
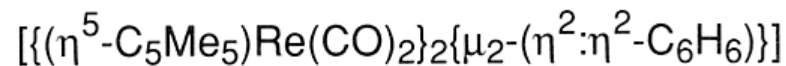
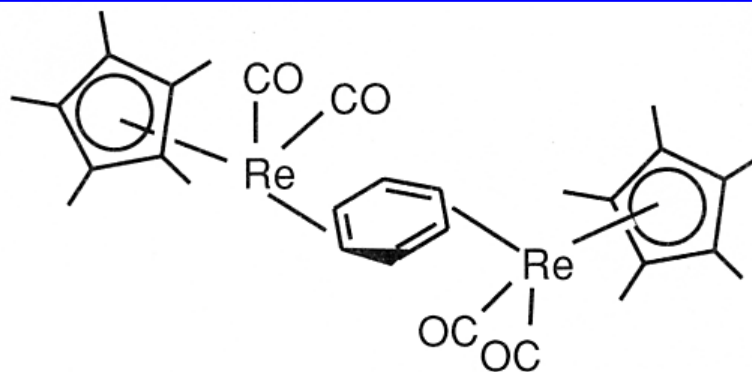
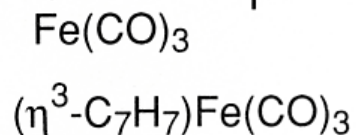
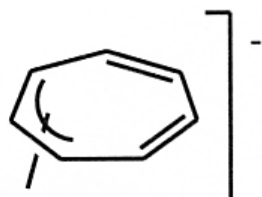
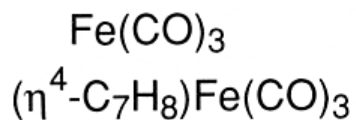
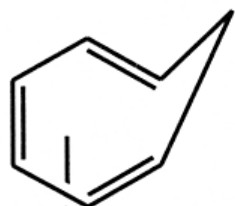
Fe₂(CO)₉

Haptizität und Verbrückung



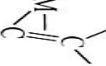
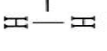

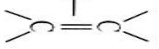


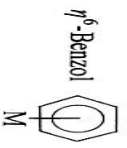



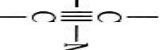
h^x - (**Haptizität**) $\hat{=}$ Anzahl x der Kohlenstoffatome, die an ein Metall koordinieren

m_x - (**Art der Verbrückung**) $\hat{=}$ Anzahl der Metallatome, die verbrückt werden

Beispiele für Haptizität und Verbrückung



Tab. 15.1 Beiträge verschiedener Liganden zur Gesamtelektronenzahl eines Komplexes

	Neutralatom- Methode	Oxidationsstufen- Methode	Neutralatom- Methode	Oxidationsstufen- Methode	
terminale Liganden					
Carbonyl (M-CO)	2	2	η^1 -Allyl M-CH ₂ 	1	2
Thiocarbonyl (M-CS)	2	2			
Phosphan (M-PR ₃)	2	2	η^3 -Allyl M- 	3	4
Amin (M-NR ₃)	2	2			
Dickstoff (M-N≡N)	2	2	η^3 -Enyl M- 	3	4
Divasserstoff M- 	2	2	η^1 -Cyclopentadienyl M- 	1	2
Alken M- 	2	2	η^5 -Cyclopentadienyl M- 	5	6
Alkin* M- 	2	2	η^6 -Benzol M- 	6	6
Isocyanid (M-CN _R)	2	2	η^7 -Cycloheptatrienyl M- 	7	6
Nitrosyl, gewinkelt M- 	1	2	η^8 -Cyclooctatetraenyl M- 	8	10
Nitrosyl, linear (M-N≡O)	3	2	verbrückende Liganden		
Halogen (M-X)	1	2	Carbonyl [M-(CO)-M]	2	2
Wasserstoff (M-H)	1	2	Halogen (M-X-M)	3	4
Alkyl (M-R)	1	2			
Acyl (M-C(=O)-R)	1	2	Alkin M- 	4	4
Aryl (M-Ph)	1	2			
Amid (M-NR ₂)	1	2	Wasserstoff (M-H-M)	1	2
Phosphid (M-PR ₂)	1	2	Alkyl [M-(CF ₃)-M]	1	2
Alkoxid (M-OR)	1	2	Amid [M-(NR ₂)-M]	3	4
Thioal (M-SR)	1	2	Phosphid [M-(PR ₂)-M]	3	4
Carben = alkyliene (M=CR ₂)	2	4	Alkoxid [M-(OR)-M]	3	4
Carbin = alkyldiyne (M≡CR)	3	6			

[anormal als 4-Elektronen-Donor betrachtet, wenn es als π-Donor fungiert.]

Chiralität organometallischer Komplexe

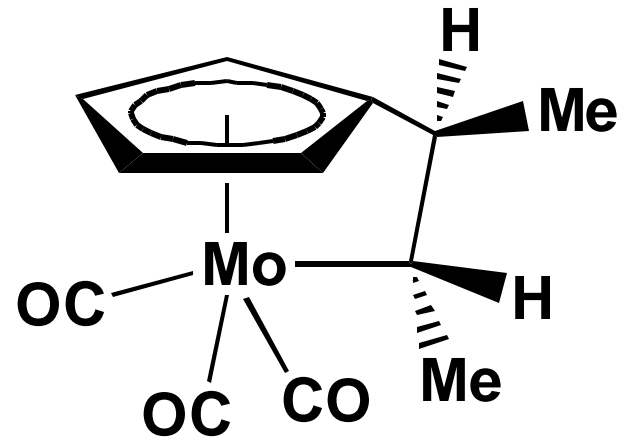
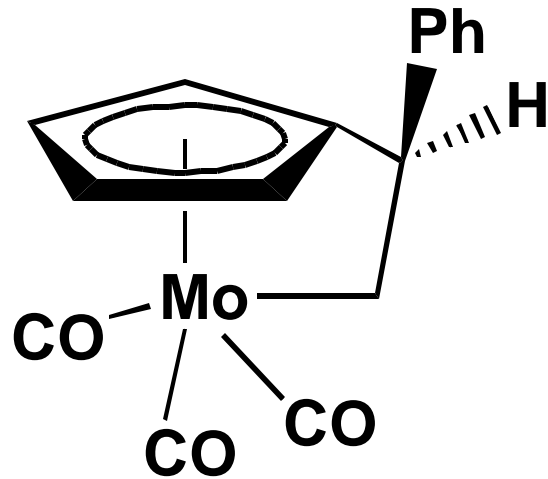
Sequenzregel 1: Betrachtet werden Atome am Chiralitätszentrum. Priorität hat die höchste Kernladungszahl, bei gleicher Kernladungszahl hat die höhere Massenzahl Priorität.

Sequenzregel 2: Kann die Priorität nicht nach Regel 1 entschieden werden, werden die nächsten (β -Nachbarn) herangezogen.

Sequenzregel 3: Im Falle von Mehrfachbindungen werden die Nachbaratome vervielfacht (z. B. ein =C zählt als zwei Kohlenstoffatome).

Chiralität organometallischer Komplexe

Beispiele:



Chiralität organometallischer Komplexe

Beispiele:

