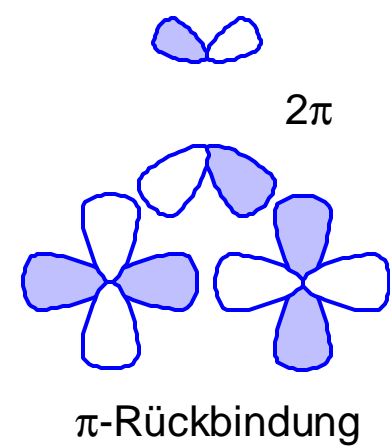
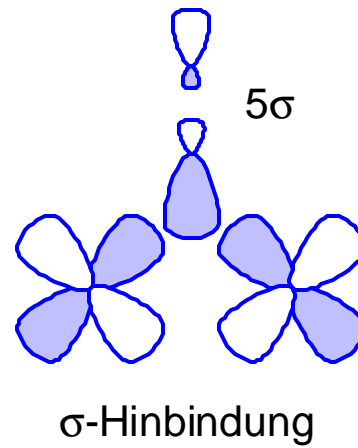
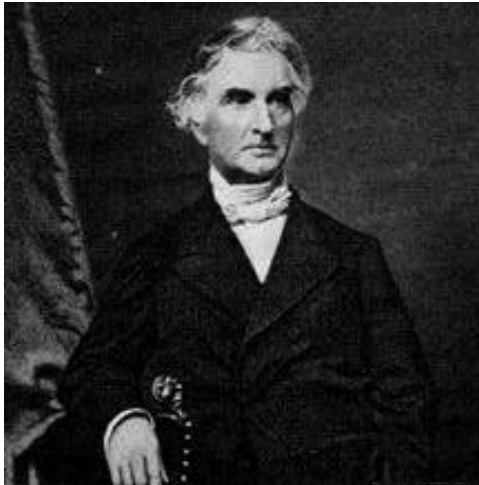


Metallcarbonyle



Historisches zu Metallcarbonylen

Justus von Liebig (1834):



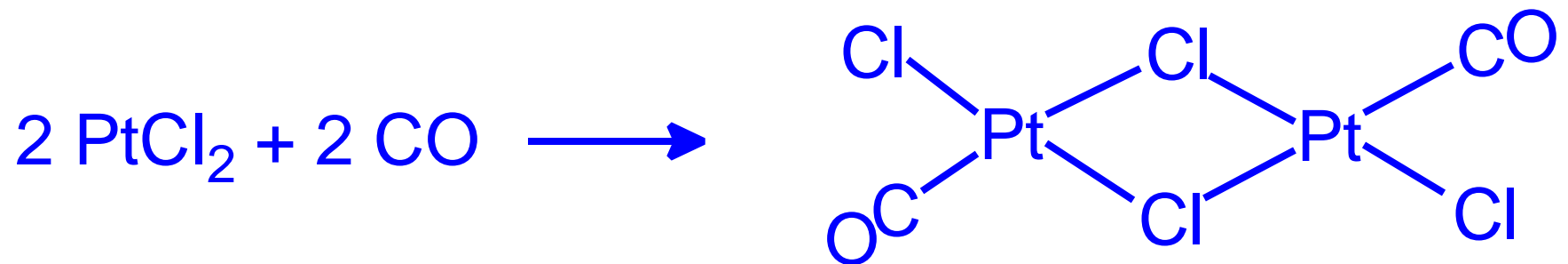
für ca. 100 Jahre galt diese Verbindung als das erste binäre Metallcarbonyl

E. Weiß (1964):



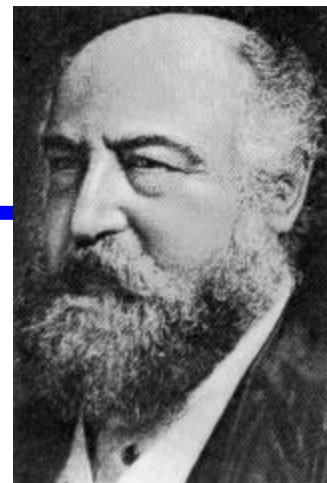
Acetylendiolat-Salze

M. P. Schützenberger (1868): 1. Übergangsmetallcarbonyl



Typisches "nichtklassisches" Metallcarbonyl
⇒ CO als nahezu reiner σ -Donator

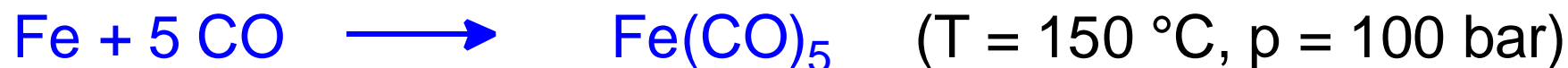
Ludwig Mond (1890):



1. Binäres Übergangsmetallcarbonyl



Sdp.: 34 °C



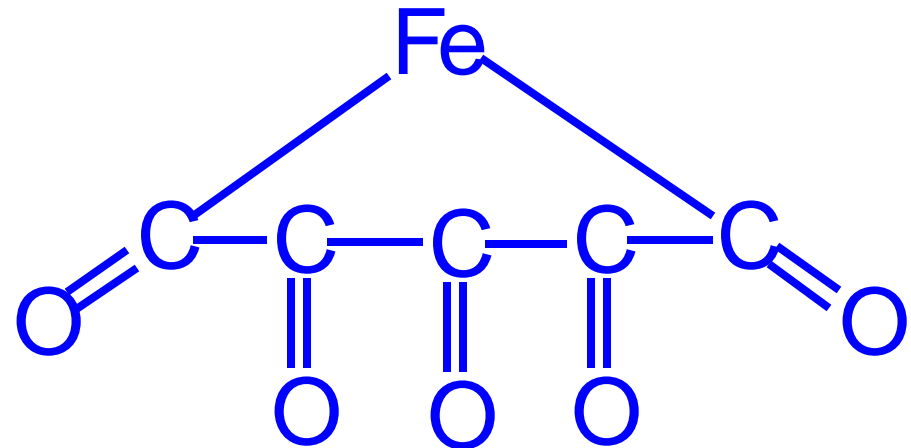
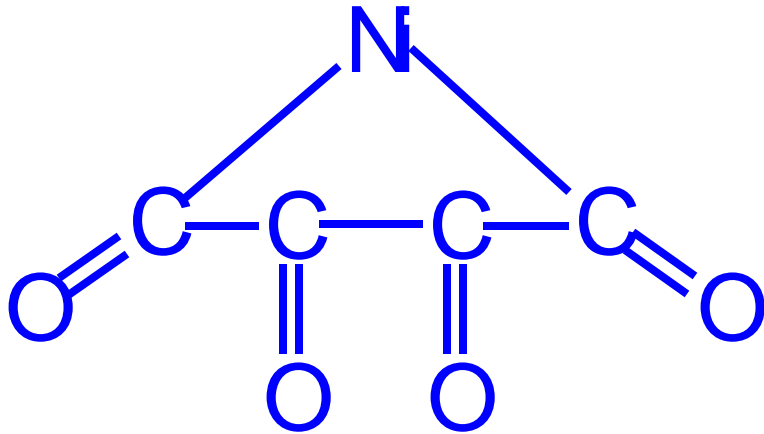
Sdp.: 103 °C

Zufallsentdeckung bei Versuchen zum Ammoniak-Soda-Verfahren

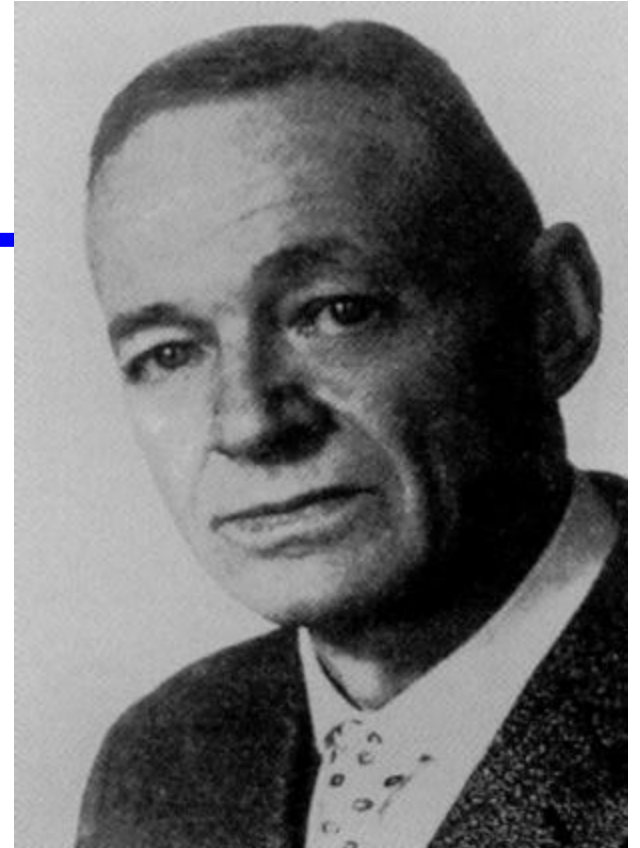
(Solvay-Verfahren), durch Spuren von CO Zersetzung der

Nickelventile, Rückreaktion liefert hochreines Nickel

Lehrbuch von 1925:



Walter Hieber (ab 1928):



Entwicklung der Chemie der Metallcarbonyle

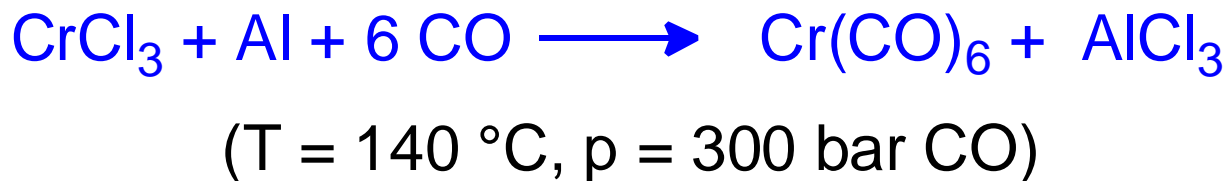
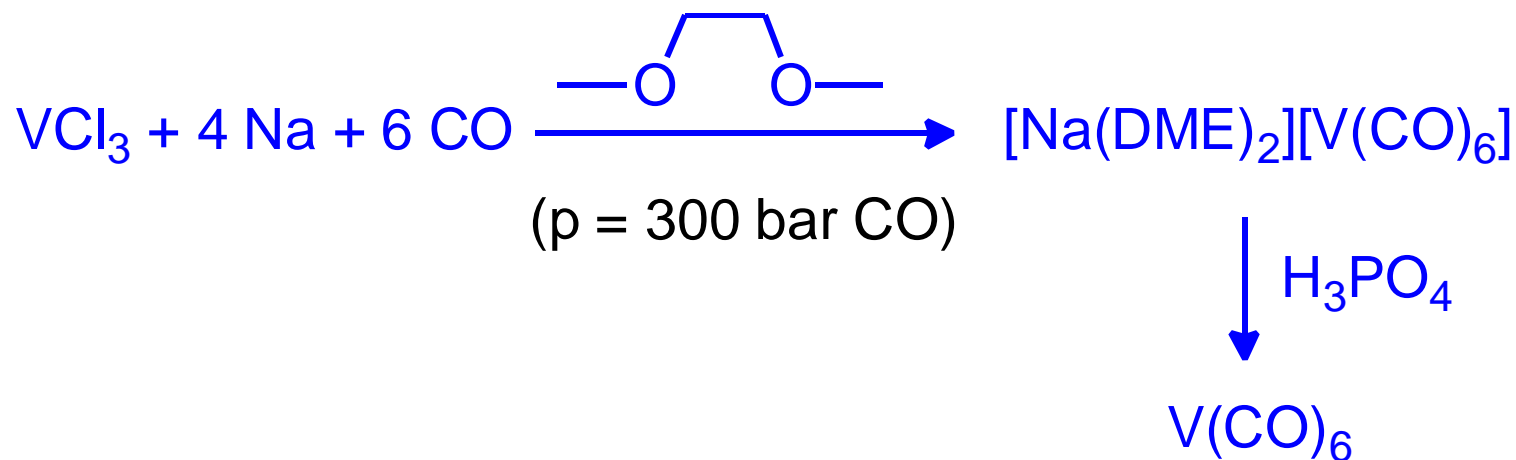
Zufallsentdeckung führte zur “Renaissance” der Anorganischen Chemie; Metallcarbonyle galten zunächst als Laboratoriums-kuriositäten, die bald enorme industrielle Bedeutung erlangten (⊕ homogene Katalyse).

Synthesen von Metallcarbonylen

1. Metall + CO:



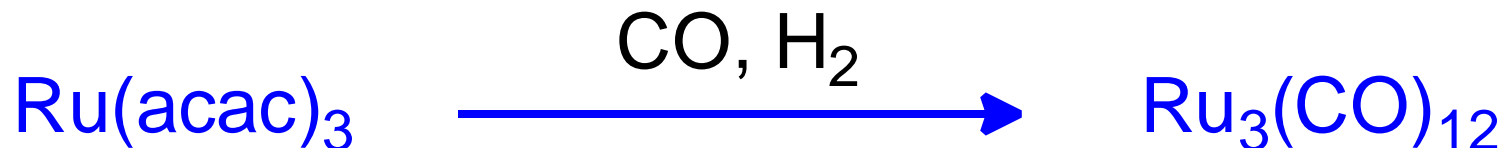
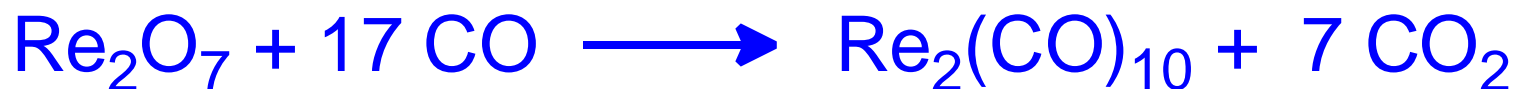
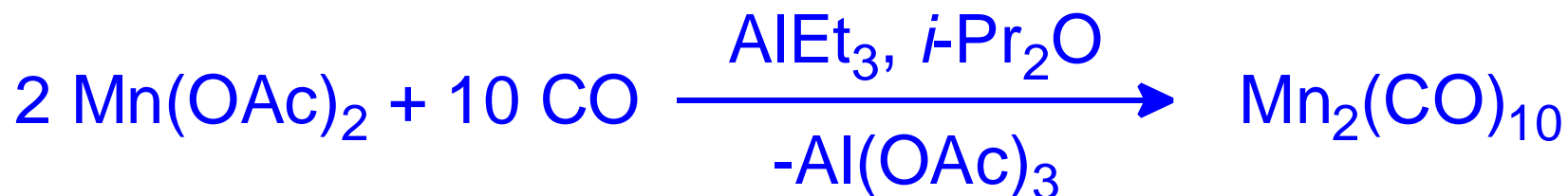
2. Reduktive Carbonylierungen:



Reduktive Carbonylierungen (Fortsetzung):

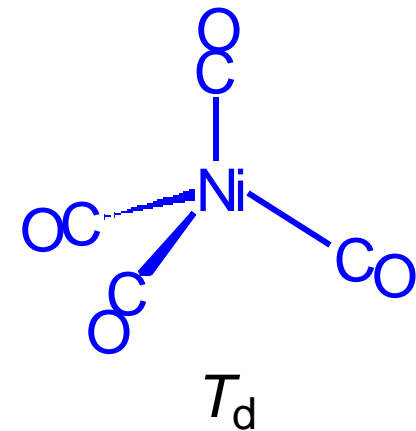
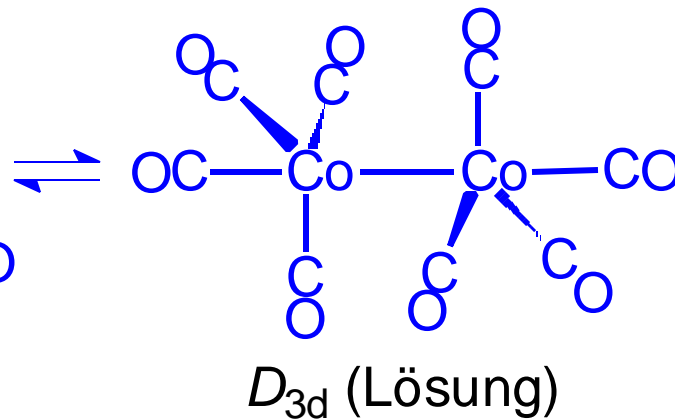
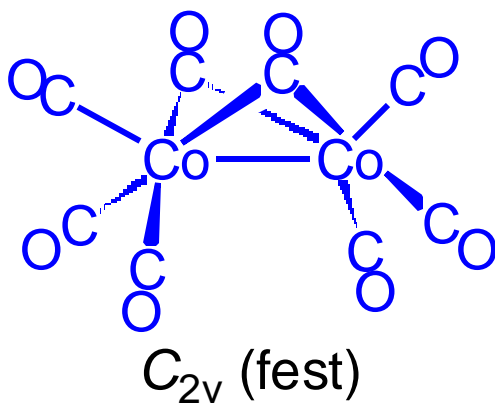
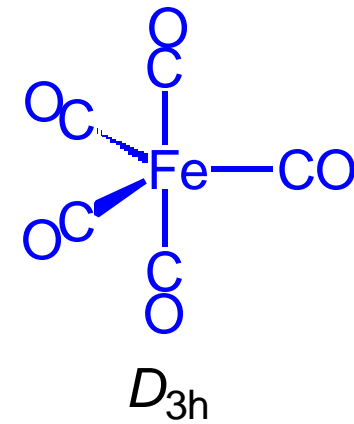
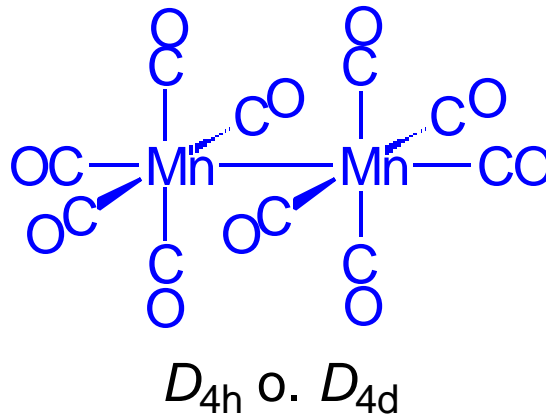
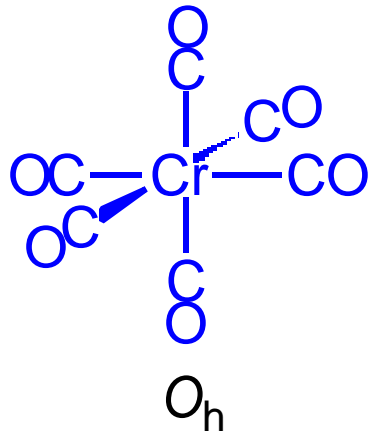


(T = 50 °C, p = 70 bar CO)



(T = 130 °C, p = 300 bar CO)

Strukturen von Metallcarbonylen

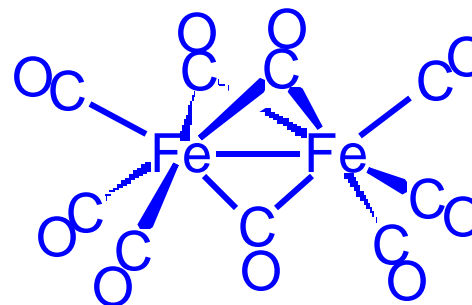
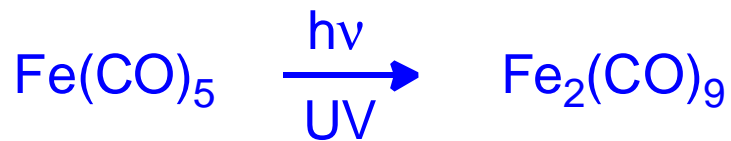


Metallcarbonyl-Cluster

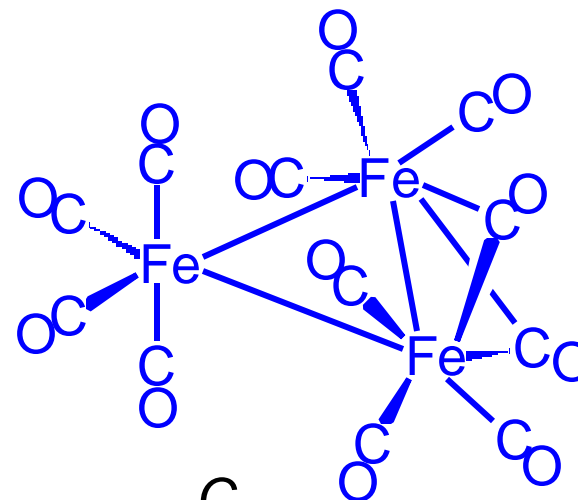
Generelle Trends:

- Metalle der zweiten und dritten ÜM-Reihe bilden stabilere M-M-Bindungen \Rightarrow Cluster höherer Nuklearität bevorzugt.
 - aufgrund längerer M-M-Bindungen nimmt die Tendenz zur CO-Verbrückung ab.
-

Metalcarbonyl-Cluster

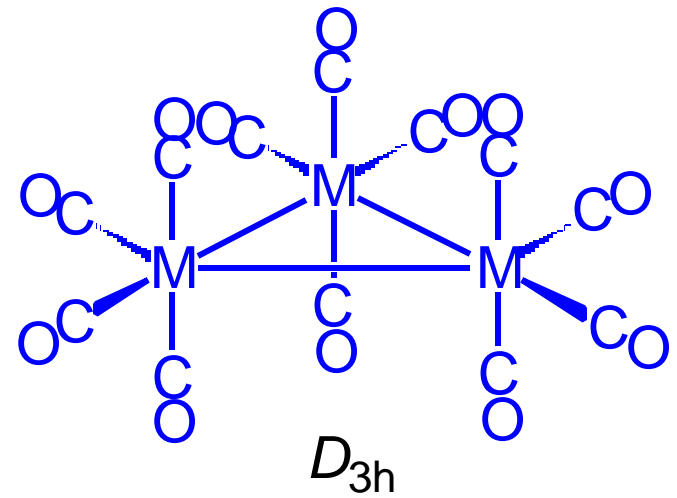
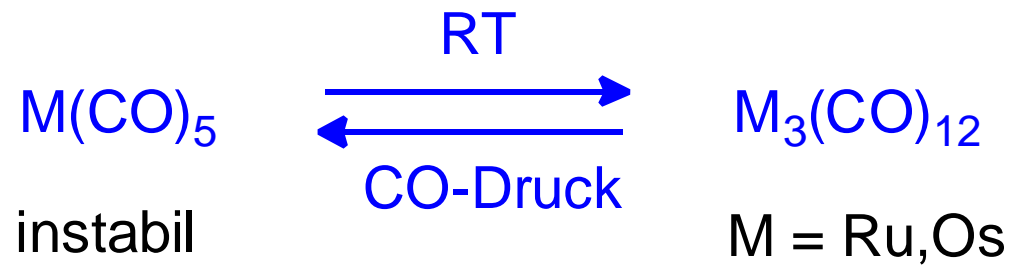


D_{3h}

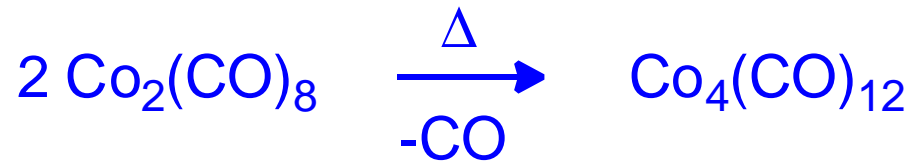


C_{2v}

Metallcarbonyl-Cluster

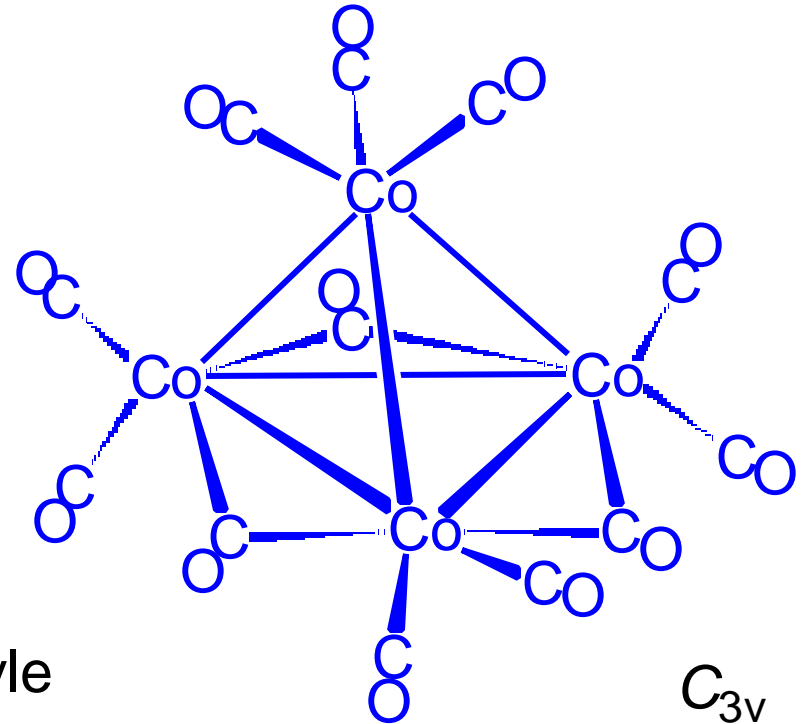


Metallcarbonyl-Cluster

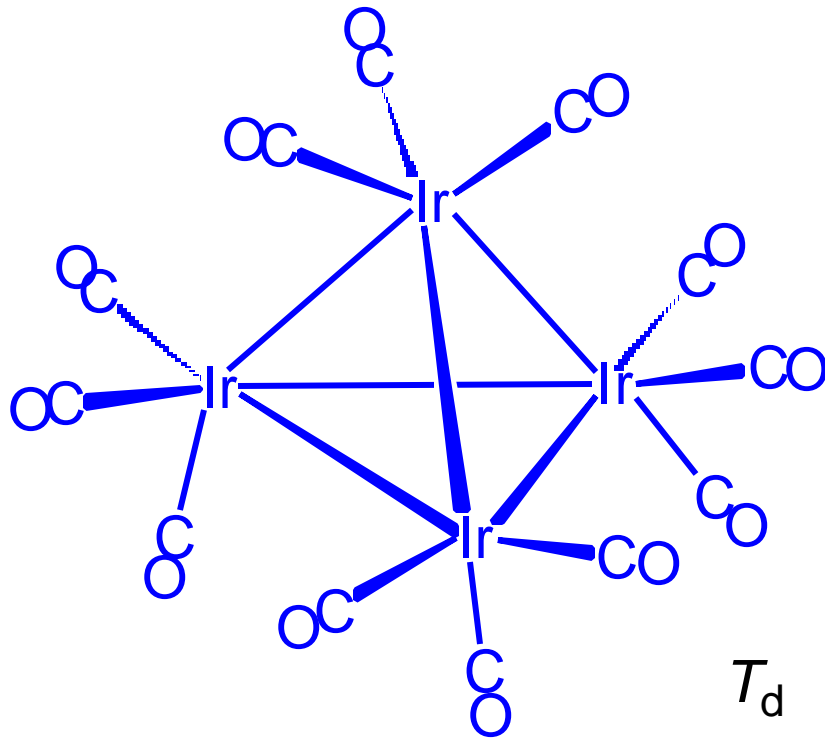


auch $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$

keine stabilen Rh_2 - und Ir_2 -Carbonyle

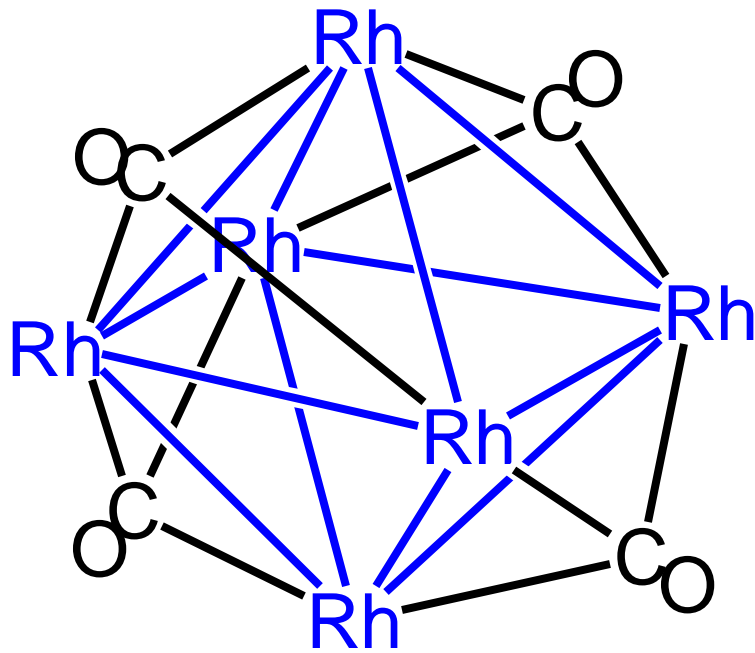


Metallcarbonyl-Cluster





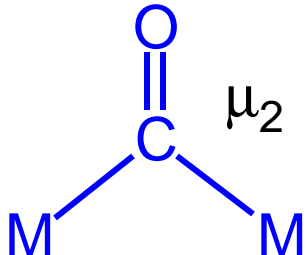
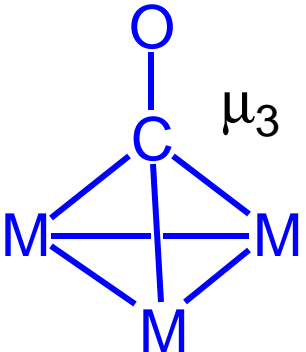
nur terminale CO-Gruppen

Metallcarbonyl-Cluster

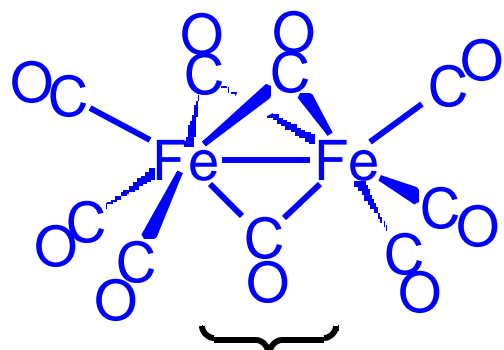


4 μ_3 -CO-Gruppen + 6 $\text{Rh}(\text{CO})_2$ -Ecken

Schwingungsspektren von Metallcarbonyl-Verbindungen

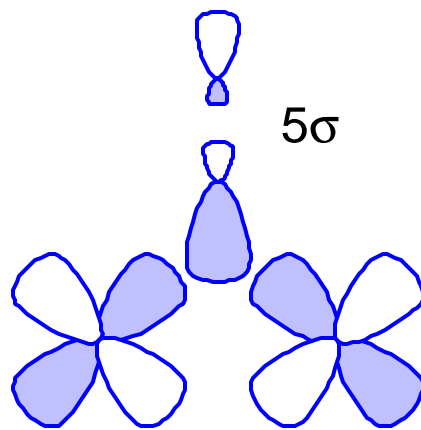
	frei	terminal	verbrückend	
				
Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	2143	2120 - 1850	1850 - 1750	1730 - 1620

Schwingungsspektren von Metallcarbonyl-Verbindungen

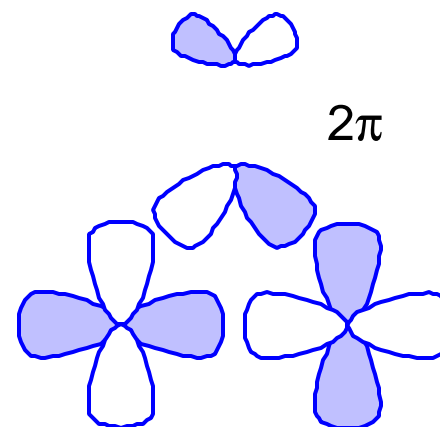


1829 cm^{-1}

2082, 2019 cm^{-1}



σ -Hinbindung



π -Rückbindung

Schwingungsspektren von Metallcarbonyl-Verbindungen

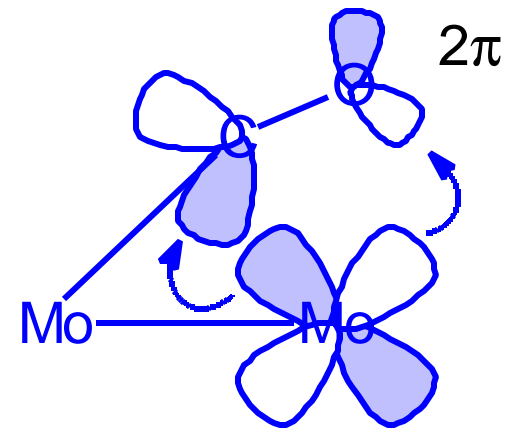
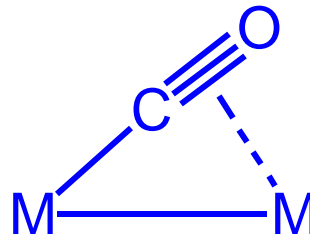
Darüber hinaus gibt es auch weitere unsymmetrische Verbrückungsformen, z.B. CO als *s/p*-Brücke (CO ggf. als 4-Elektronenligand):



1960, 1915 cm^{-1}



1889, 1859 cm^{-1}



π -Rückbindung

Schwingungsspektren von Metallcarbonyl-Verbindungen

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$$

$$\text{Wellenzahl } \tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 10^4 / \text{Wellenlänge } \lambda \text{ (\mu m)}$$

$$\tilde{\nu} = 4000 - 666 \text{ cm}^{-1} \qquad \lambda = 2,5 - 15 \text{ }\mu\text{m}$$

$$\text{Kraftkonstante } k \text{ in N/m} = 5,889 \times 10^{-5} \mu \tilde{\nu}^2$$

(nur für zweiatomige Moleküle)

$$\mu \text{ in g} = \text{reduzierte Masse} = (m_1 \times m_2) / (m_1 + m_2)$$

Schwingungsspektren von Metallcarbonyl-Verbindungen

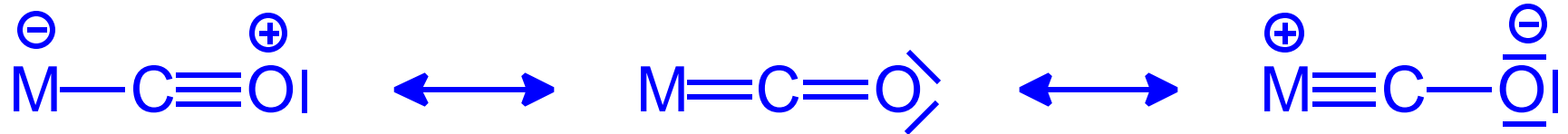
Die CO-Valenzschwingung hängt von der Stärke der Rückbindung vom Metallzentrum ab und korreliert mit der Elektronendichte am Metall bzw. mit der energetischen Lage der HOMO's.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$	2060 cm^{-1}		$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090 cm^{-1}
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	1890 cm^{-1}		$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000 cm^{-1}
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	1790 cm^{-1}		$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860 cm^{-1}
			$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1750 cm^{-1}

↓
zunehmende π -Rückbindung

(Achtung: nur isostrukturelle Komplexe können verglichen werden)

Schwingungsspektren von Metallcarbonyl-Verbindungen



Zunehmende Metall-CO-Rückbindung führt zur stärkeren Besetzung der antibindenden p^* -Orbitale (2p) \uparrow

Bindungsordnung \downarrow \uparrow Kraftkonstante(CO) \downarrow \uparrow $\nu(\text{CO})$ \downarrow

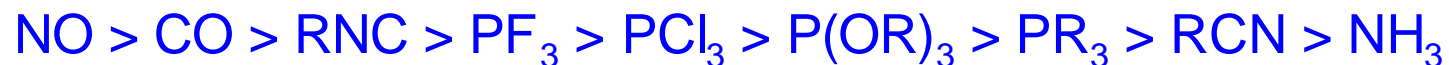
Donor/Akzeptor-Eigenschaften anderer Liganden

L in L-Ni(CO) ₃	n(CO)/cm ⁻¹
P(<i>t</i> -Bu) ₃	2056
PMe ₃	2064
PPh ₃	2069
P(OMe) ₃	2080
P(OPh) ₃	2085
PF ₃	2111

L in L ₃ Mo(CO) ₃	n(CO)/cm ⁻¹
Pyridin	1746, 1888
CH ₃ CN	1783, 1915
PPh ₃	1835, 1934
P(OMe) ₃	1888, 1977
PCl ₃	1991, 2040
PF ₃	2055, 2090

Siehe auch L-M(CO)₅-Komplexe (M = Cr, Mo, W)

Reihe abnehmender π -Akzeptorfähigkeit:



Anzahl der IR-aktiven Carbonylbanden

Voraussetzung $\hat{=}$ Änderung des Dipolmomentes

- Monocarbonyl-Komplexe: eine Bande $M-C \rightarrow O$

- Dicarbonyl-Komplexe:

linear

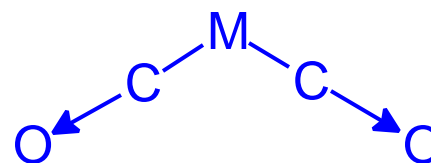


symmetrisch: IR-inaktiv

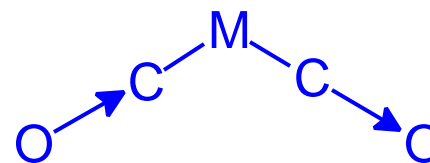


antisymmetrisch: IR-aktiv

gewinkelt



symmetrisch: IR-aktiv



antisymmetrisch: IR-aktiv

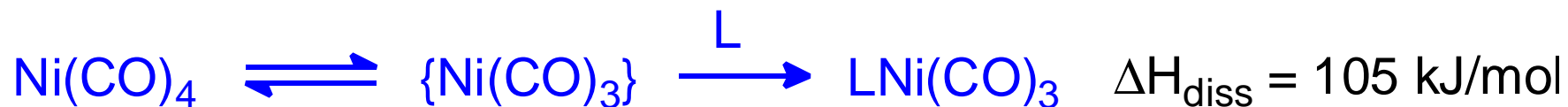
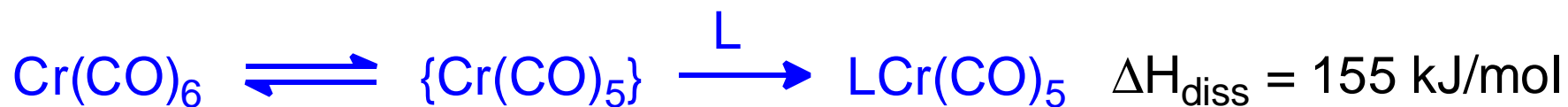
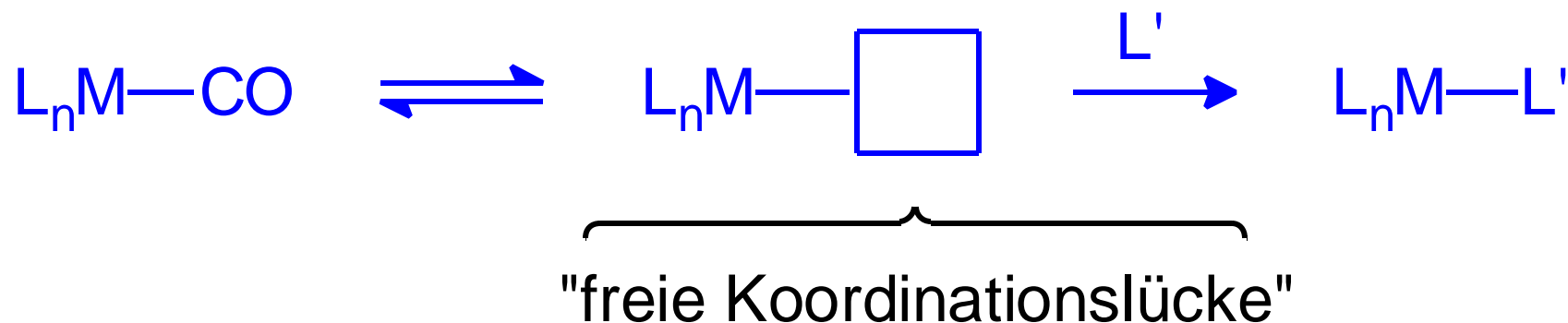
Reaktionen von Metallcarbonylen

Substitutionen:

CO-Liganden können **thermisch** oder **photochemisch** gegen eine Vielzahl anderer Liganden ausgetauscht werden.

Carbonylsubstitutionen an 18-Valenzelektronen-Komplexen verlaufen i. A. nach **dissoziativem Mechanismus** über eine Zwischenstufe niedrigerer Koordinationszahl.

Reaktionen von Metallcarbonylen

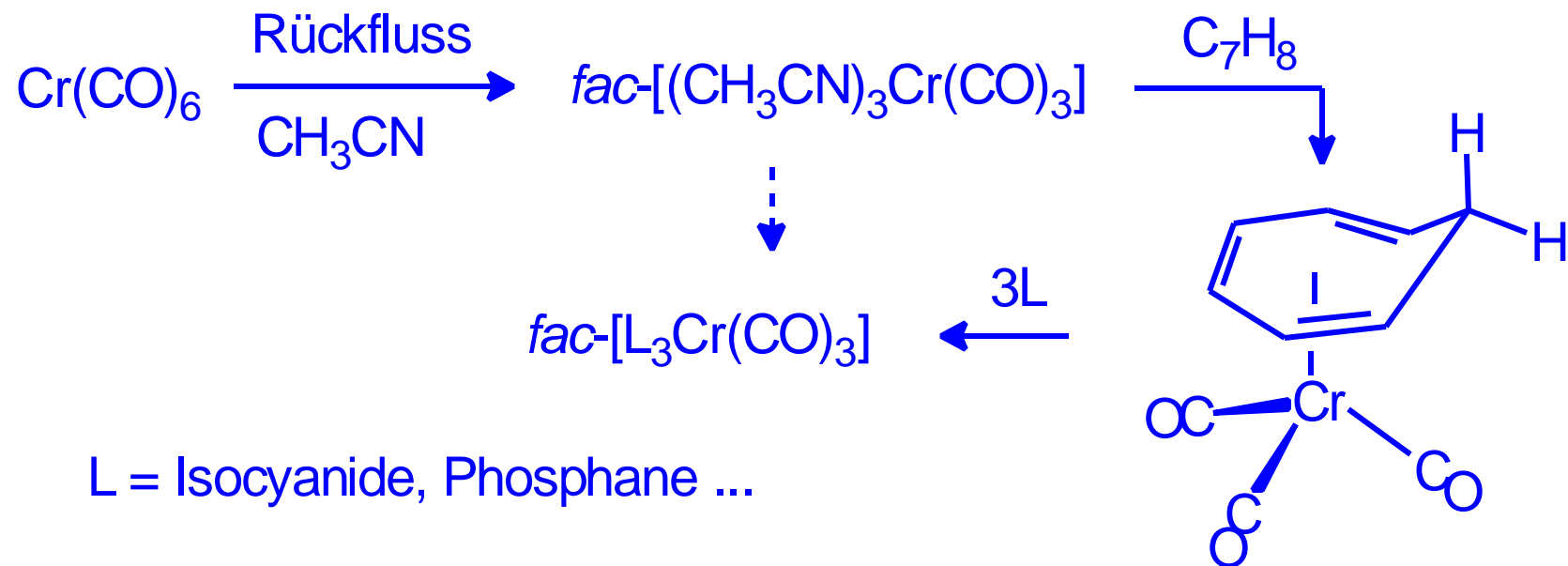


Reaktionen von Metallcarbonylen

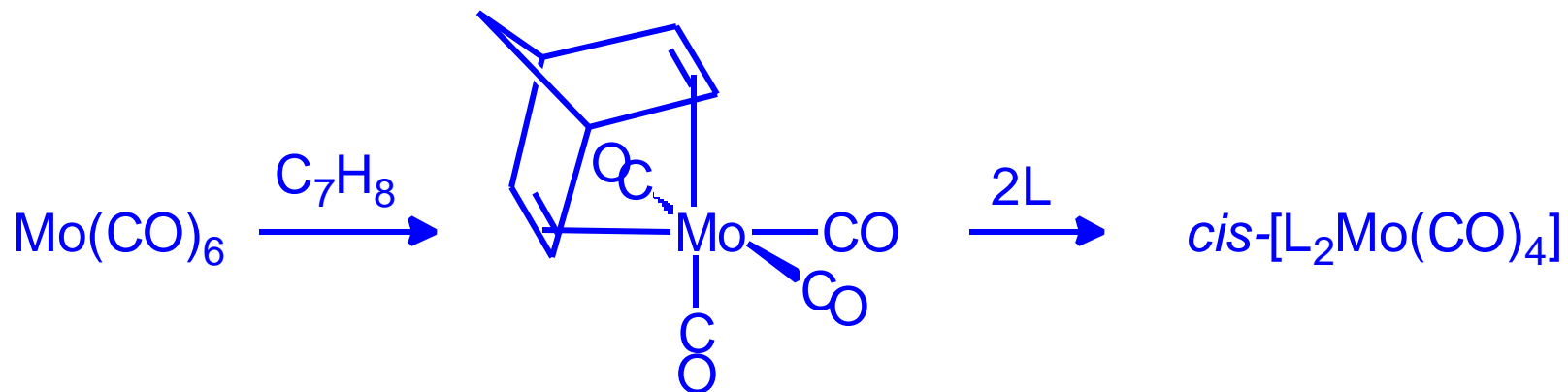
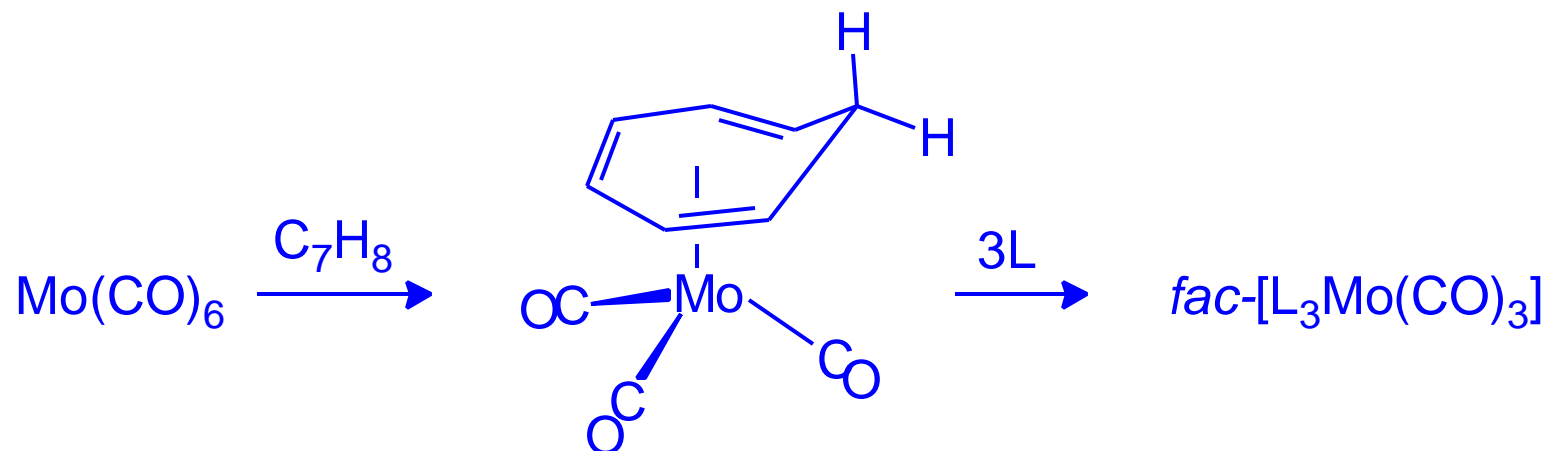
- **Schwach koordinierende Liganden (Ether, Nitrile) stabilisieren die koordinativ ungesättigten Intermediate.**
 - **Erste Näherung: 4d-Metallkomplexe reagieren schneller als die 3d- und 5d-Homologen (Gründe sind bislang wenig verstanden).**
-

Reaktionen von Metallcarbonylen

Thermische Substitutionen:

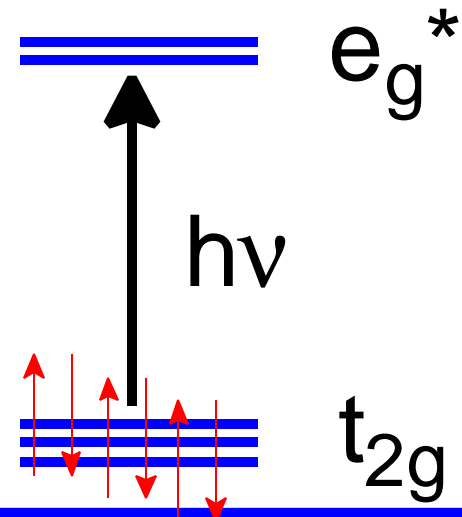


Thermische Substitutionen

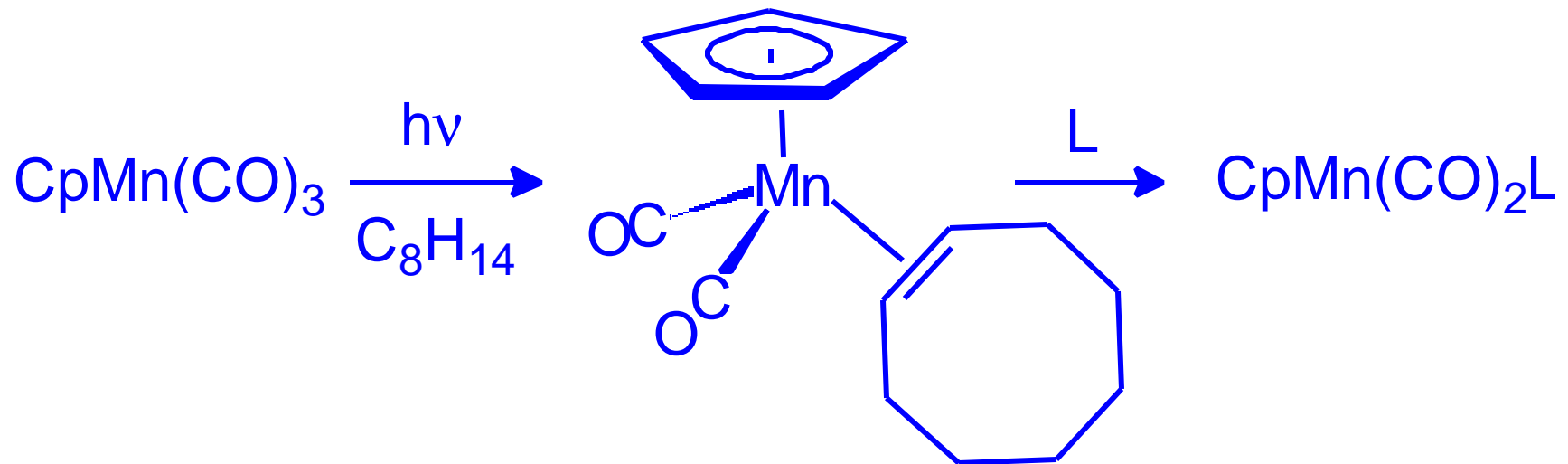
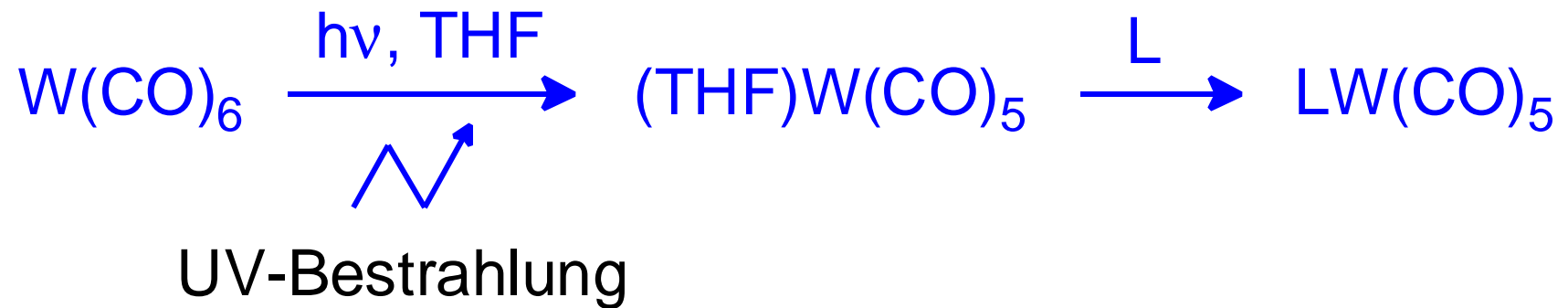


Photochemische Substitutionen

Durch Absorption von UV-Licht wird der Ligandenfeld-Übergang $t_{2g}(p) \rightarrow e_g(s^*)$ angeregt, der zur Depopulation eines M-CO bindenden Molekülorbitals und zur Population eines M-CO-antibindenden Molekülorbitals führt \rightarrow CO-Dissoziation.



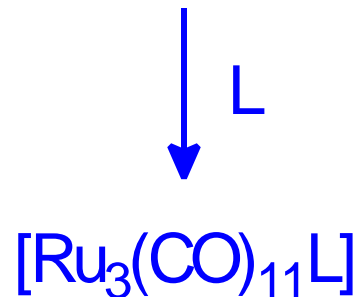
Photochemische Substitutionen



„Chemische“ Substitutionen



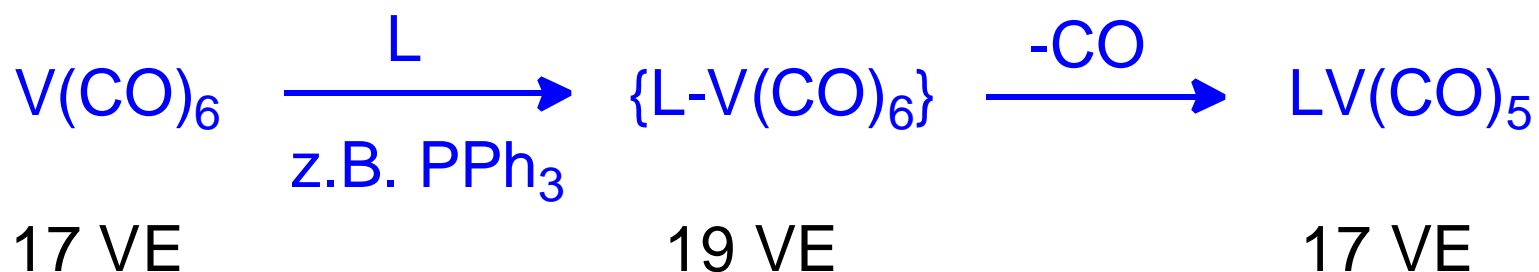
Metall-Metall-Bindung ist instabil
unter UV-Beinstrahlung



kann durch Silber(I)-Salze unterstützt werden (z.B. AgBF_4)

Substitutionen an 17-Valenzelektronen-Komplexen

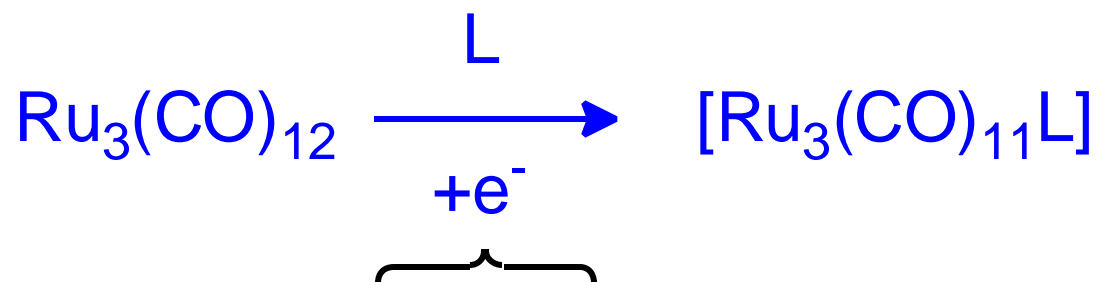
Carbonylsubstitutionen an 17-Valenzelektronen-Komplexen verlaufen i. A. nach assoziativem Mechanismus über eine 19-Valenzelektronen-Zwischenstufe.



V(CO)_6 reagiert 10^{10} mal schneller als der 18-VE-Komplex Cr(CO)_6 .

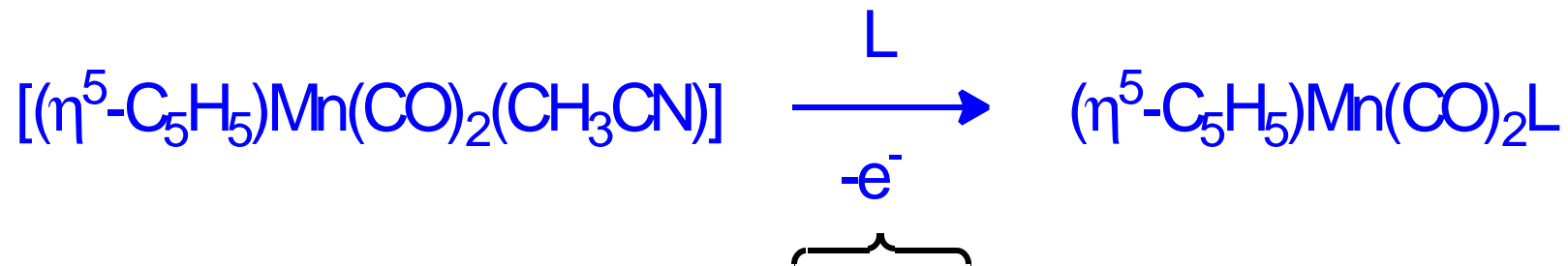
Substitutionen an 17-Valenzelektronen-Komplexen

17-/19-VE-Komplexe reagieren viel schneller als geschlossenschalige Komplexe und können durch Elektronentransfer-Katalyse generiert werden:



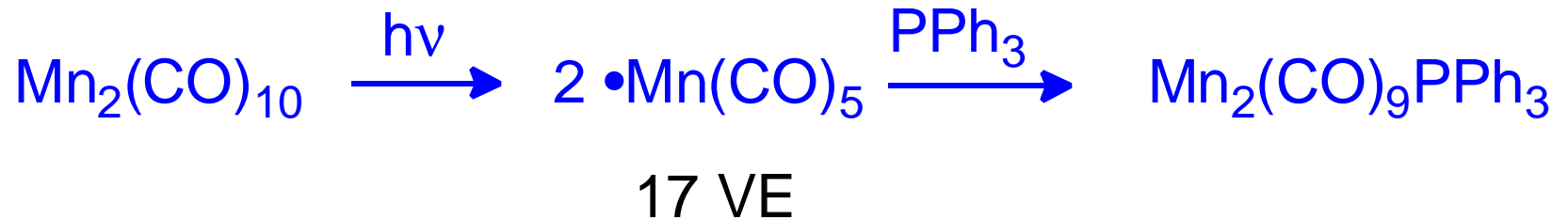
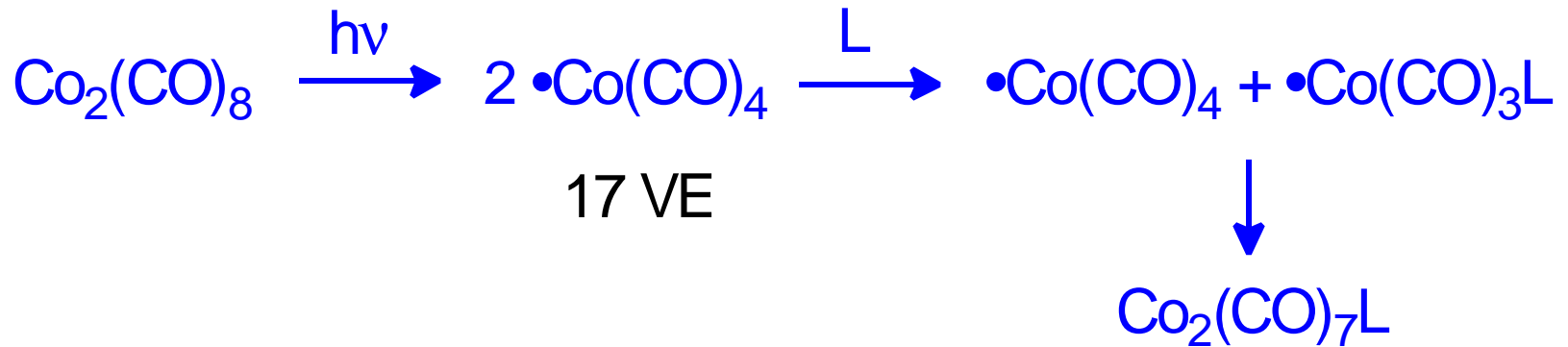
z.B. katalytische Menge an Benzophenon/Natrium
(reduktiv eingeleitete ET-Katalyse)

Elektronentransfer-Katalyse



z.B. katalytische Menge an AgBF_4 oder z.B. elektrochemisch
(oxidativ eingeleitete ET-Katalyse)

Substitutionen an zweikernigen Carbonyl-Komplexen

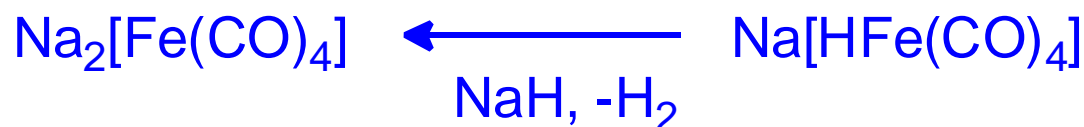
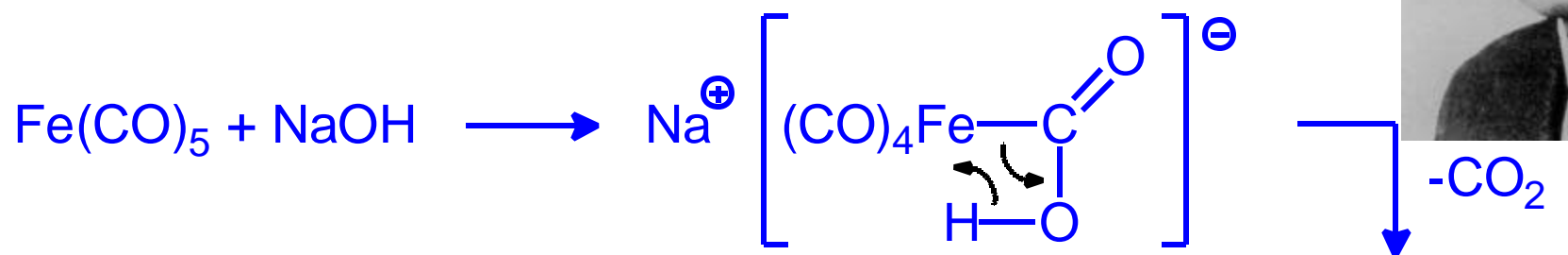


Substitutionen an zweikernigen Carbonyl-Komplexen

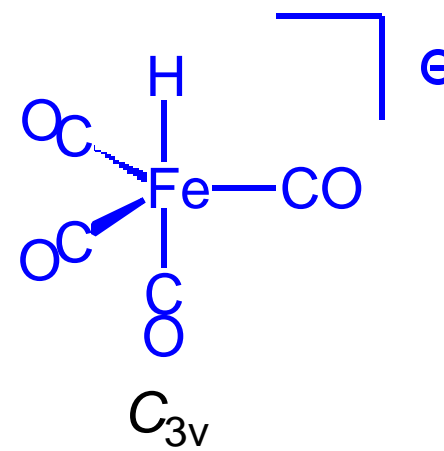
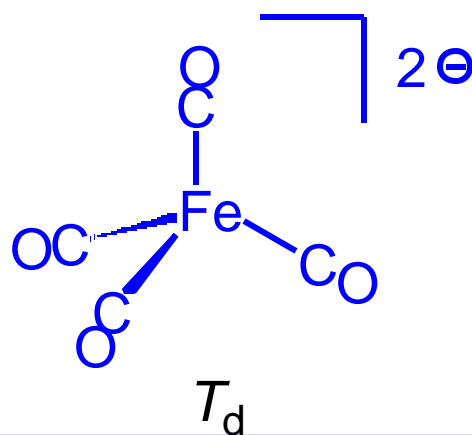
Photochemische Anregung $S \rightarrow S^*$ reduziert die M-M-Bindungsordnung auf 0 \rightarrow Bildung von zwei Organometallradikalen nach **homolytischer Bindungsspaltung**

Substitution aller CO-Liganden ist selten möglich, da durch den sukzessiven Ersatz von CO durch andere Liganden (im allg. schwächere π -Akzeptoren) die Metall-Ligand-Rückbindung zu den verbleibenden CO-Liganden immer stärker wird.

Hieber'sche Basen-Reaktion



isoelektronisch
und isostrukturell
zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$



Allgemeine Darstellungsmethoden

Disproportionierung



$\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ isoelektronisch/isostrukturell zu $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Allgemeine Darstellungsmethoden

Reduktion

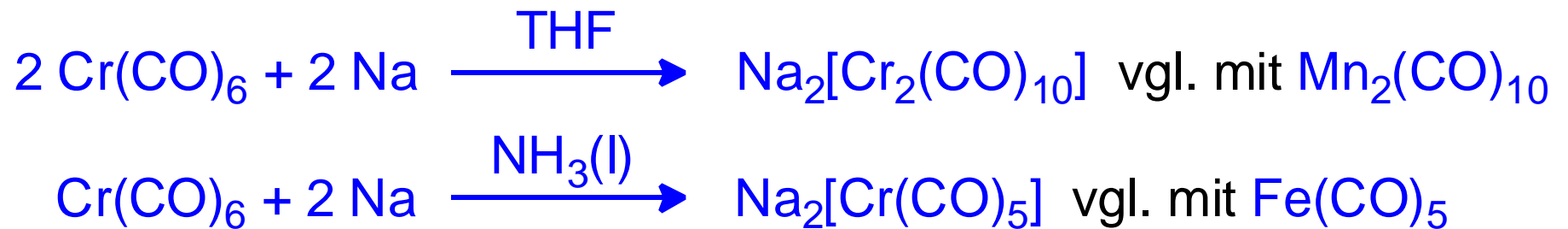
A: M-M-Bindung wird durch ein Elektron ersetzt



Allgemeine Darstellungsmethoden

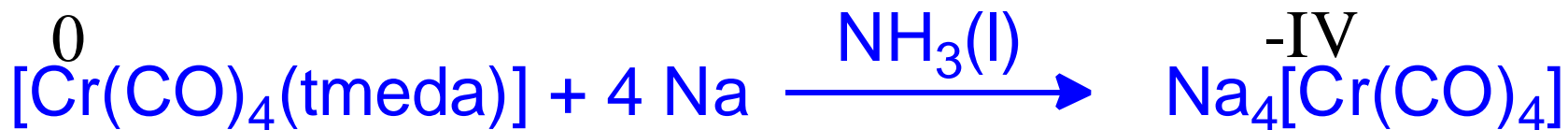
Reduktion

B: Ein CO wird durch zwei Elektronen ersetzt



Hochreduzierte Carbonylmetallate

„Super-Reduziert“

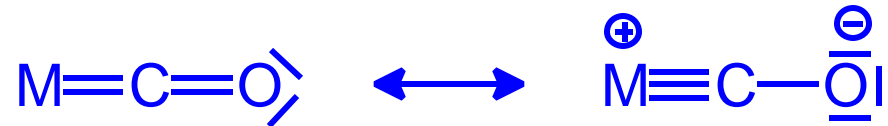


Hochreduzierte Carbonylmetallate

$\text{Ni}(\text{CO})_4$	2060 cm^{-1}
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	1890 cm^{-1}
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	1790 cm^{-1}
$[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$	1670 cm^{-1}
$[\text{Cr}(\text{CO})_4]^{4-}$	1460 cm^{-1}



zunehmende π -Rückbindung



Hochreduzierte Carbonylmetallate

IV	V	VI	VII	VIII	VIII	VIII
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ $[\text{V}(\text{CO})_5]^{3-}$	$\text{Cr}(\text{CO})_6$ $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ $[\text{Cr}(\text{CO})_4]^{4-}$	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ $[\text{Co}(\text{CO})_3]^{3-}$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$



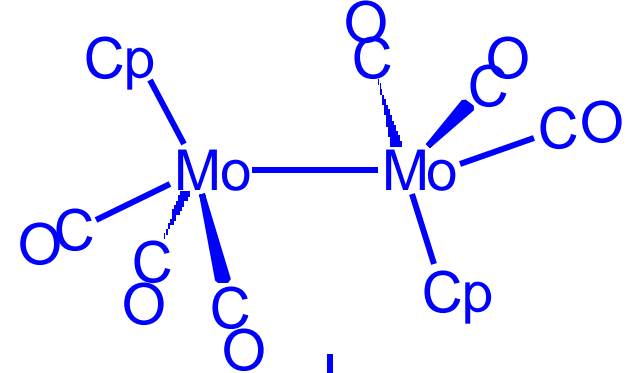
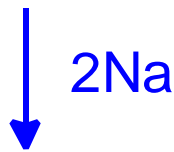
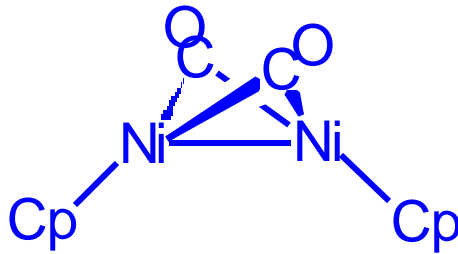
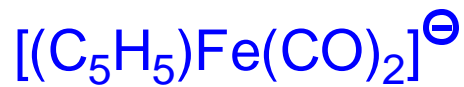
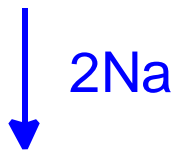
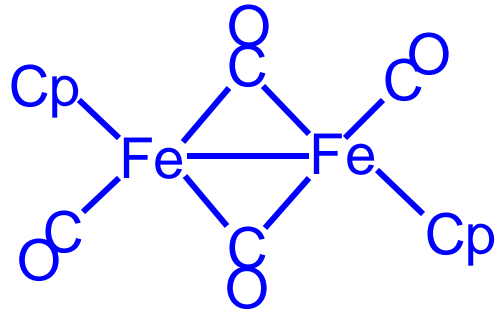
isoelektronisch



isoelektronisch und isostrukturell

Hochreduzierte Carbonylmetallate

keine Beschränkung auf homoleptische Komplexe \ominus



Reaktionen von Carbonylmetallaten

als starke Reduktionsmittel

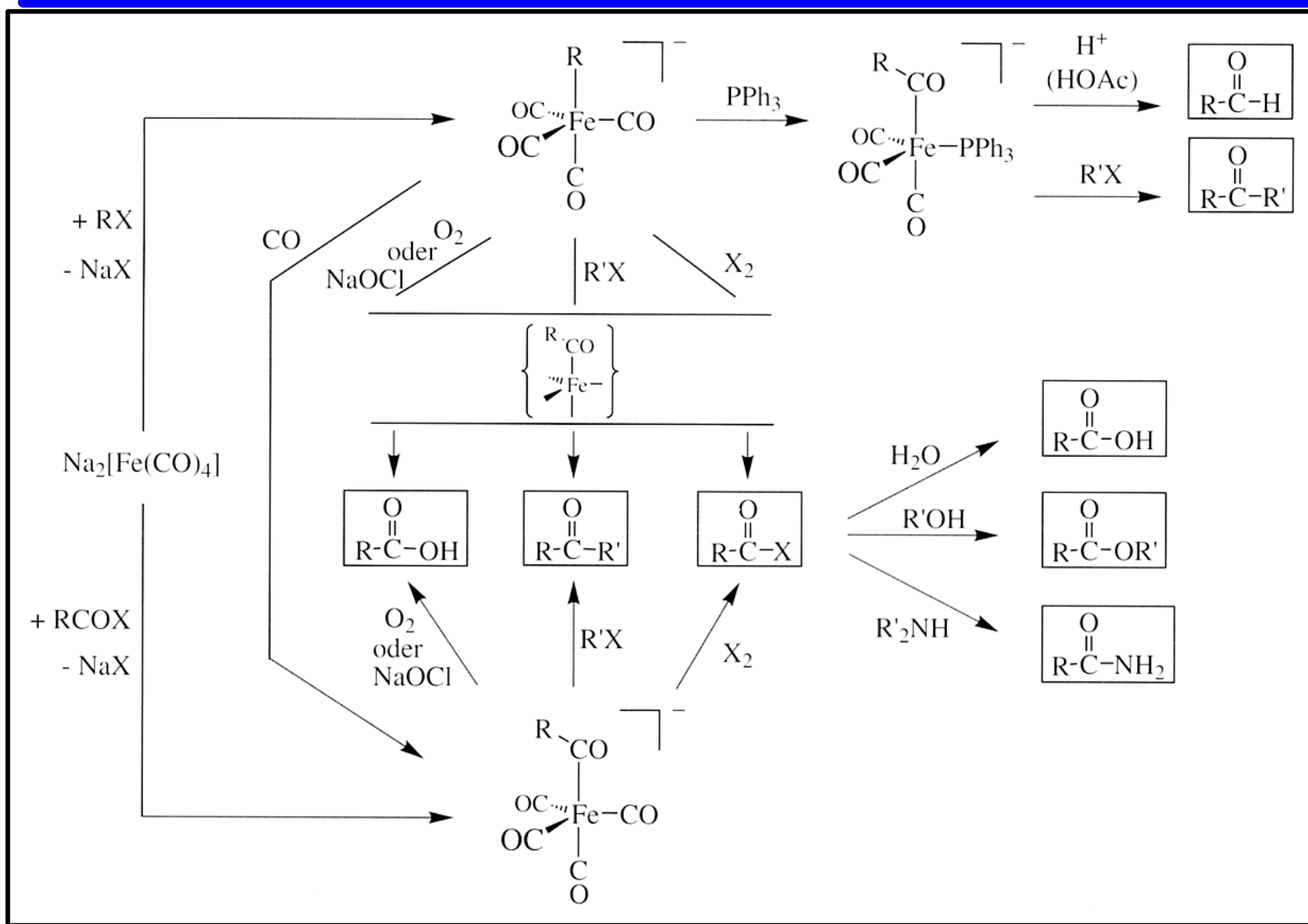


Reaktionen von Carbonylmetallaten

als Nukleophile



Collman's Reagens $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4] \cdot 1,5$ Dioxan



Reaktionen von Carbonylmetallaten

Protonierung von Carbonylmetallaten

