Teil 1: Hauptgruppenchemie

① Carbide

a) - kovalente Carbide: ΔEN ist klein, z.B. SiC

- salzartige Carbide: ΔEN recht groß, Bildung mit elektropositivem Element, hydrolyseempfindlich

→ Unterscheidung

- Acetylenide: z.B. CaC_2 bzw. Na_2C_2 (mit Elemente aus 1. HG und NG)
- Methanide: z.B. Be_2C, Al_4C_3
- Carbide mit C_3^{4-}: Li_4C_3

- metallische Carbide: Einlagerungsverbindungen, z.B. WC

→ oktaedrische Löcher ganz oder teilweise besetzt

b) technische Herstellung von SiC:

Acheson-Verfahren:

$$SiO_2 + 3C \xrightarrow{2200°C} \underline{\underline{SiC}} + 2CO$$

Herstellung von Reinsilizium:

- durch Reduktion von SiO_2 mit z.B. Mg, Al, C oder Calciumcarbid (CaC_2) im elektrischen Ofen (Unterschied zu Acheson!)

$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$$

$$SiO_2 + 2Mg \rightarrow 2MgO + Si$$

$SiO_2 + CaC_2 \rightarrow$ kompakte Stücke von Si

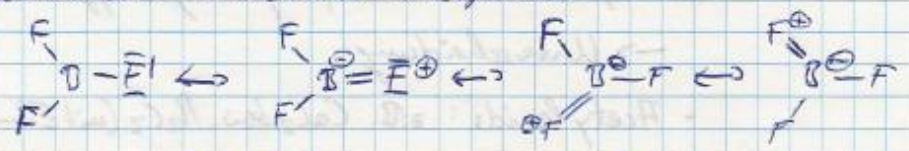
c) Calciumcarbid: Ca^{2+} $\underline{\underline{2C^-}}$ (salzartig)

Reaktion mit Wasser: $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + \underset{\text{Ethin}}{C_2H_2}$

② Schrägbeziehung Bor - Silicium

- Bildung kovalenter, leichtflüchtiger Fluoride
- Säuren (H_3BO_3, H_2SiO_3) etwa gleich stark
- Tendenz zur Kondensation dieser Säuren
- Bildung von niedermolekularen H-Verbindungen (Borane, Silane)
- Oxide bilden amorphe Strukturen (Gläser)

③ • <u>π-WW/-Stabilisierung</u>: In BX_3-Verbindungen, in denen X freie Elektronenpaare besitzt, bilden sich pσ-pπ-Bindungen aus. e⁻ delokalisiert → mesomere Grenzformeln:



Alle Bindungen gleich lang, kürzer als Einfachbindungen, aber länger als Doppelbindungen; sp^2-hybridisiert → trigonal planar; besonders günstige Überlappung mit 2. Periode, bevorzugt Verbindungen mit N, O, Halogenen

• <u>Addukt-Bildung</u> → + Donor: BX_3-Verbindungen sind Lewis-Säuren. Durch Addukt-Bildung erhöht Bor seine KZ von drei auf vier und seine Elektronenzahl von sechs auf acht:

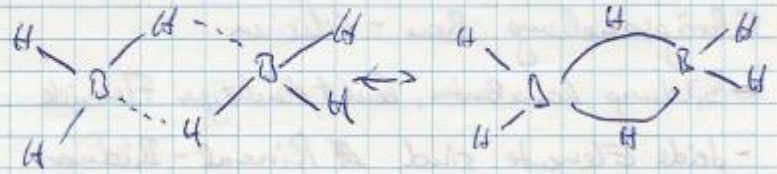
$$BF_3 + F^- \longrightarrow BF_4^-$$

BX_4^- (tetraedrisch) → sp^3-hybridisiert

Reaktivität: $BH_3 > BBr_3 > BCl_3 > BF_3$

• <u>Mehrzentrenbindung</u>: Bei den Borwasserstoffen werden drei Atome mit nur zwei Elektronen mit Hilfe von Dreizentren-Bindungen miteinander verknüpft; in Abwesenheit von freien Elektronenpaaren an X: Dreizentrenbindung

$$2\,BH_3 \longrightarrow B_2H_6$$



⑨ Bor und Boride

a) Herstellung von elementarem Bor

- $B_2O_3 + 3Mg\,(Na) \longrightarrow 2B + 3MgO$ (amorph und unrein)
- $2BCl_3 + 3H_2 \longrightarrow 2B + 6HCl$ (Hitze notwendig; sehr reines B)
- $BI_3 \longrightarrow B + 3/2\, I_2$ (800°C–1000°C)
- B_2H_6 (am häufigsten verwendet) thermisch zersetzen
- Schmelzfluss-Elektrolyse von geschmolzenen Boraten

b) Strukturmerkmal aller kristallinen Modifikationen des Bors

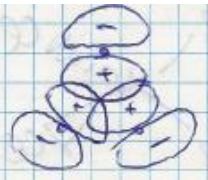
B_{12}-Ikosaeder

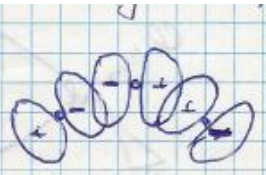
c) Struktur von α-rhombohedrischem Bor

- Baustein: B_{12}-Ikosaeder
- innerhalb einer Schicht jeder Ikosaeder mit sechs Ikosaedern über 3Zentren-2Elektronen-Bindungen verknüpft
- restliche sechs B-Atome zu Ikosaedern (3 über und 3 unter der Schicht) durch kovalente Bindungen verknüpft

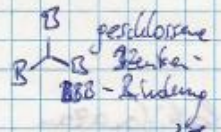
Folie 8
51

d) Überlappung in bindenden Molekülorbital

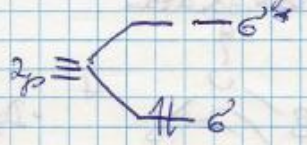


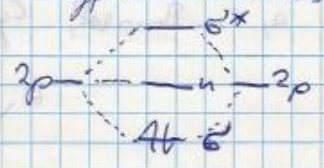


Symbol



MO-Schema





54/55
5273

e) Metallboride → formal „Salze" der Borane

- ZrB_{12} • MB_{12}: NaCl-Struktur, Cl^- durch B_{12}-Ikosaeder ersetzt
- YB_6, CaB_6 • MB_6: CsCl-Struktur, Cl^- durch B_6-Oktaeder ersetzt
- YB_{66}, ThB_{66} • MB_{66}: ähnlich β-rhombohedrisches Bor

MB_6 → verbrückende B_6-Oktaeder; MB_{12} → verbrückende B_{12}-Kuboktaeder, MB_{66} → verbrückende B_{12}-Ikosaeder

⑤ Borhalogenide:

a) Unterschied Halogenide - Subhalogenide des Bors: 59

Subhalogenide: $(BX)_n$ geschlossene Käfige aus B-Atomen

kleinster Käfig: Tetraeder B_4X_4 — B_4Cl_4

größter Käfig: Ikosaeder $B_{12}X_{12}$ — $B_{12}Cl_{12}$

Halogenide: BX_3 trigonal planar } kein Käfig! BCl_3

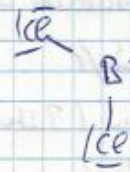
B_2X_4 planare Strukturen } kein Käfig! B_2Cl_4

b) Unterschied zwischen BCl_3 und $AlCl_3$ 50

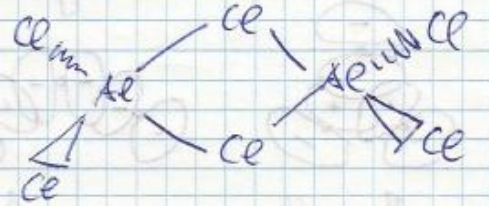
Al ionisch, B hingegen gibt e^- nur ungern ab

Grund: Ladung und Größe (Ionenradius)

q/r $B^{3+} \rightarrow 3/0{,}2 = 15$ $Al^{3+} \rightarrow 3/0{,}5 = 6$



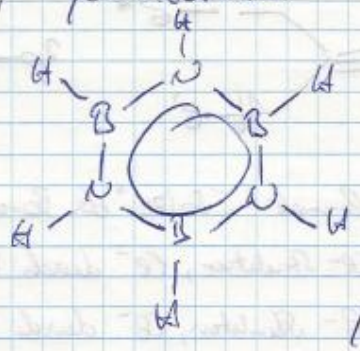
planar monomer



Dimer (in Gasphase)
(Kristallgitter im festen Zustand)

⑥ Borazin 61

a) „Borazol", Cyclotriborazan



Gemeinsamkeiten + Unterschiede zu Benzol:

- Doppelbindungscharakter zw. B und N → Grenzformel
- π-Ld-Charakter, aber Elektronendichte nicht vollständig delokalisiert (unterschiedliche EN von B und N) → am N e^--dichter

- pos. Partialladung am B-Atom, neg. an den N-Atomen

→ elektrophiler Angriff am N-Atomen, nucleophiler an B-Atom

- B-N-Bindungen gleich lang; kürzer als B-N Einfachbindung, deshalb Doppelbindungscharakter, aber KEINE Doppelbindung
- infolge der unters. EN der Bindungspartner ist Borazin viel reaktionsfähiger als Benzol
- leichter Angriff (bzw. Addition) von HX (HX = HCl, H_2O, ROH, usw.) → bei Benzol nicht der Fall

Reaktion Borazin mit Salzsäure → Addition

$$\rightarrow B_3N_3H_6 + 3HCl \rightarrow B_3N_3H_9Cl_3$$

b) Herstellung:

- aus Diboran: $\frac{1}{2} B_2H_6 + NH_3 \xrightarrow{\Delta} H_3B-NH_3 \xrightarrow{-H_2} H_2B=NH_2$
  $\xrightarrow{-H_2} HB\equiv NH$ (trimerisiert zu Borazin)

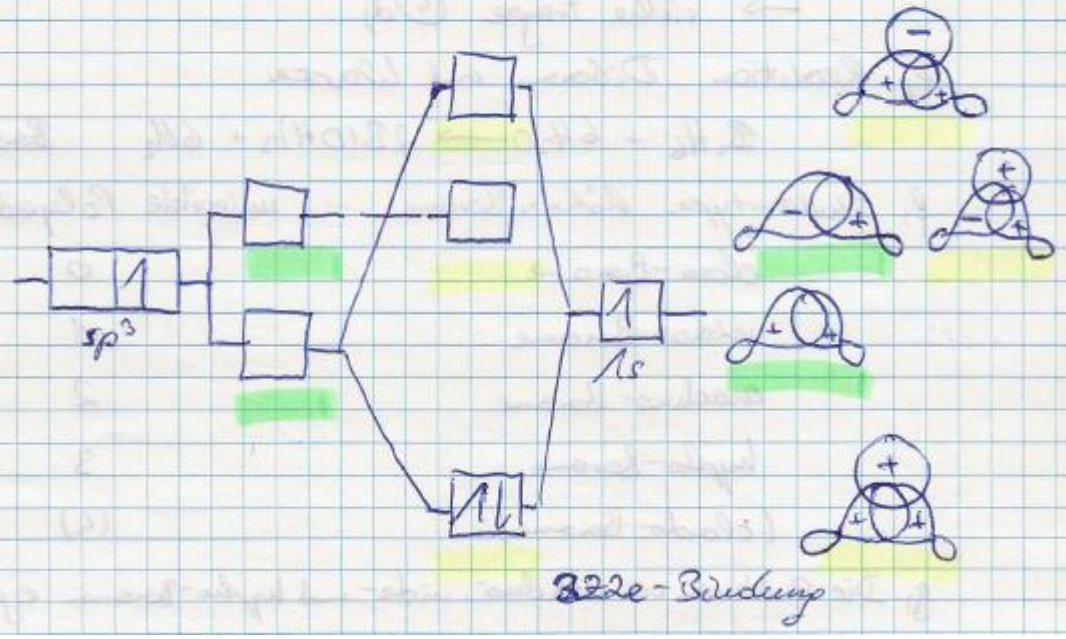
(• $3BCl_3 + 3NH_4Cl \rightarrow Cl_3B_3H_3N_3 + 9HCl$
  ... auch mit $NaBH_4 + NH_4Cl$ möglich)

Eigenschaften Borazin – Benzol (siehe oben!)

⑦ Borane:

a)

Atomorbitale	Molekülorbitale	Atomorbitale	Linearkombination
2B	B-B	B-H-B	H



d) MO-Schema einer Dreizentren-Zweielektronenbindung:
(siehe a)!)

c) Boran-Strukturtyp — Gerüstelektronen (e^-) — 55/56

B_4H_{10}	B_nH_{n+6}	arachno-Boran	$(BH)_4 + H_6 \rightarrow 2\cdot4 + 1\cdot6 = 14$
B_5H_9	B_nH_{n+4}	nido-Boran	$(BH)_5 + H_4 \rightarrow 2\cdot5 + 1\cdot4 = 14$
$B_6H_6^{2-}$	$B_nH_n^{2-}$	closo-Boran	$(BH)_6 + 2e^- \rightarrow 2\cdot6 + 1\cdot2 = 14$
B_6H_{12}	B_nH_{n+6}	arachno-Boran	$(BH)_6 + H_6 \rightarrow 2\cdot6 + 1\cdot6 = 18$
$B_{10}H_{14}$	B_nH_{n+4}	nido-Boran	$(BH)_{10} + H_4 \rightarrow 2\cdot10 + 1\cdot4 = 24$
B_5H_9 ... s.o.			
$B_{10}H_{10}^{2-}$	$B_nH_n^{2-}$	closo-Boran	$(BH)_{10} + 2e^- \rightarrow 2\cdot10 + 1\cdot2 = 22$

d) 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen zw. Bor-Atomen — 51 Folie 8
offen und geschlossen
→ siehe Frage 4d)

e) Reaktion Diboran mit Wasser

$$B_2H_6 + 6H_2O \longrightarrow 2B(OH)_3 + 6H_2$$ Borsäure — 58

f) Strukturtypen höherer Borane — unbesetzte Polyederecken — 55/56

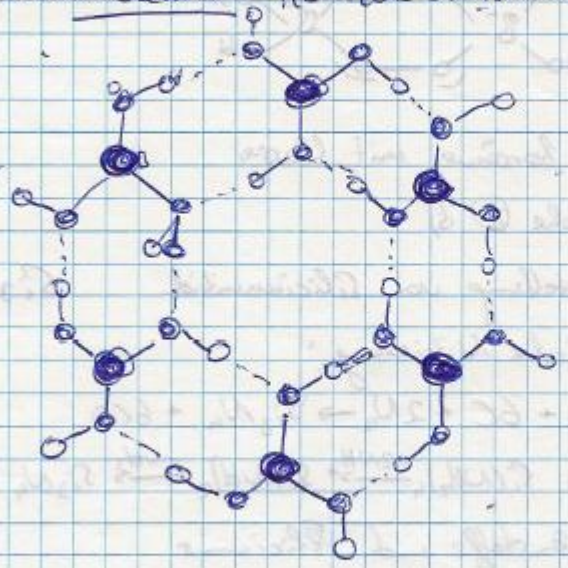
closo-Borane	0
nido-Borane	1
arachno-Borane	2
hypho-Borane	3
(clado-Borane)	(4)

g, Die Strukturen von arachno-, nido- und hypho-Boranen ergeben sich aus den Strukturen der closo-Borane, indem 1, 2 oder 3 benachbarte Ecken des closo-Polyeders **nicht** mit B-Atomen besetzt werden.

⑧ Borsäuren:

a) Struktur der Borsäure $B(OH)_3$ im Festkörper

Schichtstruktur; H-Brückenbindungen zwischen den einzelnen Borsäuremolekülen; (ev. der Schichten – VdW ?)



b) $B(OH)_3$ in wässriger Lösung

↳ eher Hydroxid-Akzeptor als Protonendonator

$$B(OH)_3 + H_2O \rightarrow B(OH)_4^{\ominus} + H^{\oplus}$$

6 a) Erhitzen von $B(OH)_3$

$$B(OH)_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Metaborsäure } HBO_2 + H_2O$$

$$2\,HBO_2 \xrightarrow{\Delta} B_2O_3 + H_2O$$ Bortrioxid → Endprodukt

b) Unterschied $Al(OH)_3$ bzgl. Struktur, Reaktivität gegenüber Säuren und Basen von $B(OH)_3$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$ Aluminat

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$ $B(OH)_3$ ist eine Säure,

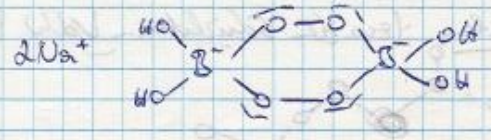
$$Al(OH)_3 \rightarrow Al^{3+} + 3OH^-$$ $$B(OH_3) + OH^- \rightarrow [B(OH)_4]^-$$ während $Al(OH)_3$ basisch

Strukturen: Borsäure siehe a,! $Al(OH)_3$ kann monoklin oder triklin kristallisieren

e) Lewis-Strukturformel des Anions in Natriumperborat

→ Natriumborat – Tetrahydrat

$NaBO_3 \cdot 4H_2O$



f) Umsetzung von Borsäure mit Lauge 60

siehe ⑧ b)

⑨ Methode zur Herstellung von Siliciumnitrid Si_3N_4 66

carbothermische Nitrierung:

$$3\,SiO_2 + 6C + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4 + 6CO$$

⑩ Oxide des Kohlenstoffs und Siliciums

a) welche Oxide sind bekannt

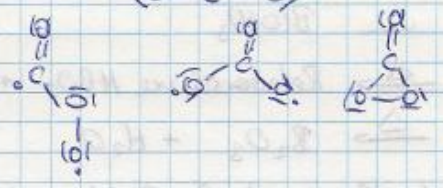
Kohlenstoff: CO, CO_2, (CO_3) (instabiles Reaktionsprodukt von $CO_2 + O$)

Silicium: SiO, SiO_2

Glas: amorph
Quarz: trigonal
Tridymit: orthorhombisch

b) $|C \equiv O|$ $\langle O = C = O \rangle$

ungewiss:



SiO: disproportioniert schnell in Si + SiO_2

c) Reaktion SiO_2 mit HF: (Bleitiegelprobe)

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

11. Silikate:

a, Inselsilikate (Nesosilikate), Gruppensilikate (Sorosilikate), Ringsilikate (Cyclosilikate), Ketten- und Bandsilikate (Inosilikate), Schichtsilikate (Phyllosilikate), Gerüstsilikate (Tectosilikate), amorphe Silikate

(10) b):

Die SiO_4-Tetraeder können unterschiedlich verknüpft sein. Bei den Inselsilikaten (isolierte Tetraeder) sind die $(SiO_4)^{4-}$-Gruppe zwecks Ladungsausgleich über verschiedenartige Kationen verbunden.

Gruppensilikate: Jeweils 2 Tetraeder sind über eine Ecke miteinander zu $(Si_2O_7)^{6-}$-Gruppe verknüpft, wobei diese Gruppe über Kationen zusammenhänge.

Ringsilikate: Ringe aus $(SiO_4)^{4-}$-Tetraeder!
Ringe selbst sind wieder über Kationen verbunden.
(.. gibt 3er-, 4er, 6er-Ringe)

Ketten-, Bandsilikate:
„unendlich" lange eindimensionale $(SiO_4)^{4-}$-Tetraeder-Ketten oder -Bänder (durch Querverbindungen über gemeinsame Tetraedersauerstoffe verknüpfte Ketten)

⇒ somit entweder über Kationen oder Tetraeder-Sauerstoffe verbunden!

c) Alumosilikate → was ändert sich bei einer partiellen Substitution von Si durch Al in Gitter und wie wird diese Änderung kompensiert?

Bei Einbau von Aluminium (Al^{3+} statt Si^{4+}) in das Mineralgitter muss Ladungsausgleich durch Einbau weiterer positiv geladener Ionen erfolgen. AlO_4-Tetraeder sind nie direkt miteinander verknüpft.

(12) Strukturen des Silicium-Teilgitters der Silicide $BaMg_2Si_2$ und CaSi:

$BaMg_2Si_2$: $Mg^{2+} \rightarrow Si^{3-} \rightarrow$ isoelektronisch zu Cl

$\rightarrow$ Untereinheiten: Si_2^{6-}-Hanteln (anionisches Teilgitter)

Zintl-Phasen!

CaSi: $Ca^{2+} \rightarrow Si^{2-} \rightarrow$ isoelektronisch zu S

$\rightarrow$ Untereinheiten Si^{2-}-Ketten

(13) Silane:

a) allgemeine Summenformel einfacher kettenförmiger Silane:

.. Silane sind die Silicium-Homologen der auf einem Kohlenstoff-Gerüst basierenden Alkane.

Die homologe Reihe der linearen, unverzweigten Silane ergibt sich aus der allgemeinen Formel $H-(SiH_2)_n-H$ $(n=1,2,3,...)$

Vgl: homologe Reihe der analogen Kohlenwasserstoffe (Alkane):

C_nH_{2n+2} $(n=1,2,3,...)$

aus $H-(SiH_2)_n-H \Rightarrow Si_nH_{2n+2}$ .. Summenformel also analog

Silane im Gegensatz zu Alkanen sehr instabil!

a) Sie sind wesentlich reaktiver.

Die Si-H-Bindung ist länger (schwächer) (weil die p-Orbitale der Si diffuser sind) und sehr starkes Reduktionsmittel.

b) • Hydrierung der entsprechenden Chloride:

geht für SiH_4; Si_2H_6; Si_3H_8

$SiCl_4 + LiAlH_4 \rightarrow SiH_4\uparrow + LiCl + AlCl_3$

$Si_2Cl_6 + 6LiH \rightarrow Si_2H_6 + 6LiCl$

• $3Mg_2Si + 4H_3PO_4 \rightarrow SiH_4 + 6Mg^{2+} + 4PO_4^{3-}$

(falls bei b, nicht lesbar: Hydrierung der entsprechenden Chloride: geht für…)

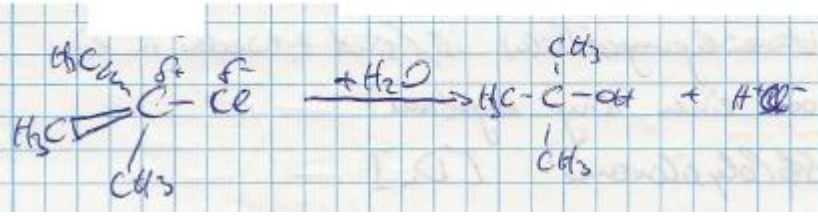
c) Reaktion des einfachsten Silans bei Verbrennung mit Sauerstoff

→ Monosilan (SiH_4): entzündet sich an Luft selbst (Gas)

$$SiH_4 + 2O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2H_2O \qquad \text{(Explosion!)}$$

(14) a) Hydrolyse von Me_3CCl bzw. Me_3SiCl

$$Me_3SiCl + H_2O \xrightarrow{-HCl} [Me_3Si{-}OH] \xrightarrow[\text{Dimerisierung}]{\text{Kondensation}} Me_3Si{-}O{-}SiMe_3$$



Grund für die Kondensation und der damit einhergehenden Dimerisierung ist die hohe Si-O-Bindungsenergie!

d) Herstellung von Polysiloxanen (Silikone):

↳ siehe (14) e)!

- Hydrolyse oder Methanolyse von Organohalosilanen:

Hydrolyse: $(n+m)\,Me_2SiCl_2 + (n+m+1)\,H_2O \longrightarrow$

$$\longrightarrow [Me_2SiO]_n + HO{-}[Me_2SiO]_m{-}H + 2(n+m)\,HCl$$

Methanolyse: $(n+m)\,Me_2SiCl_2 + (n+m+1)\,MeOH \longrightarrow$

$$\longrightarrow \underbrace{[Me_2SiO]_n}_{\text{cyclisch}} + \underbrace{HO{-}[Me_2SiO]_m{-}H}_{\text{linear}} + 2(n+m)\,MeCl$$

$n = 3, 4, 5, \ldots \qquad m = 4$ bis > 100

c) Baugruppen in Polysiloxane:

T → Verzweigung

D → Kettenglied

M → Kettenabbruch

angelehnt an die Systematik der organischen Polymere kann man folgende Gruppen unterscheiden:

- lineare Polysiloxane mit der Baugruppe $[MD_nM]$ bzw. $R_3SiO[R_2SiO]_nSiR_3$ $[M] = R_3SiO_{1/2}$
  $[D] = R_2SiO_{2/2}$ $[T] = RSiO_{3/2}$
- verzweigte Polysiloxane → $[M_nD_mT_n]$
  → Die Verzweigungsstelle(n) ist/sind entweder in eine Kette oder einen Ring eingebaut.
- zyklische ~~Sil~~ Polysiloxane: $[D_n]$

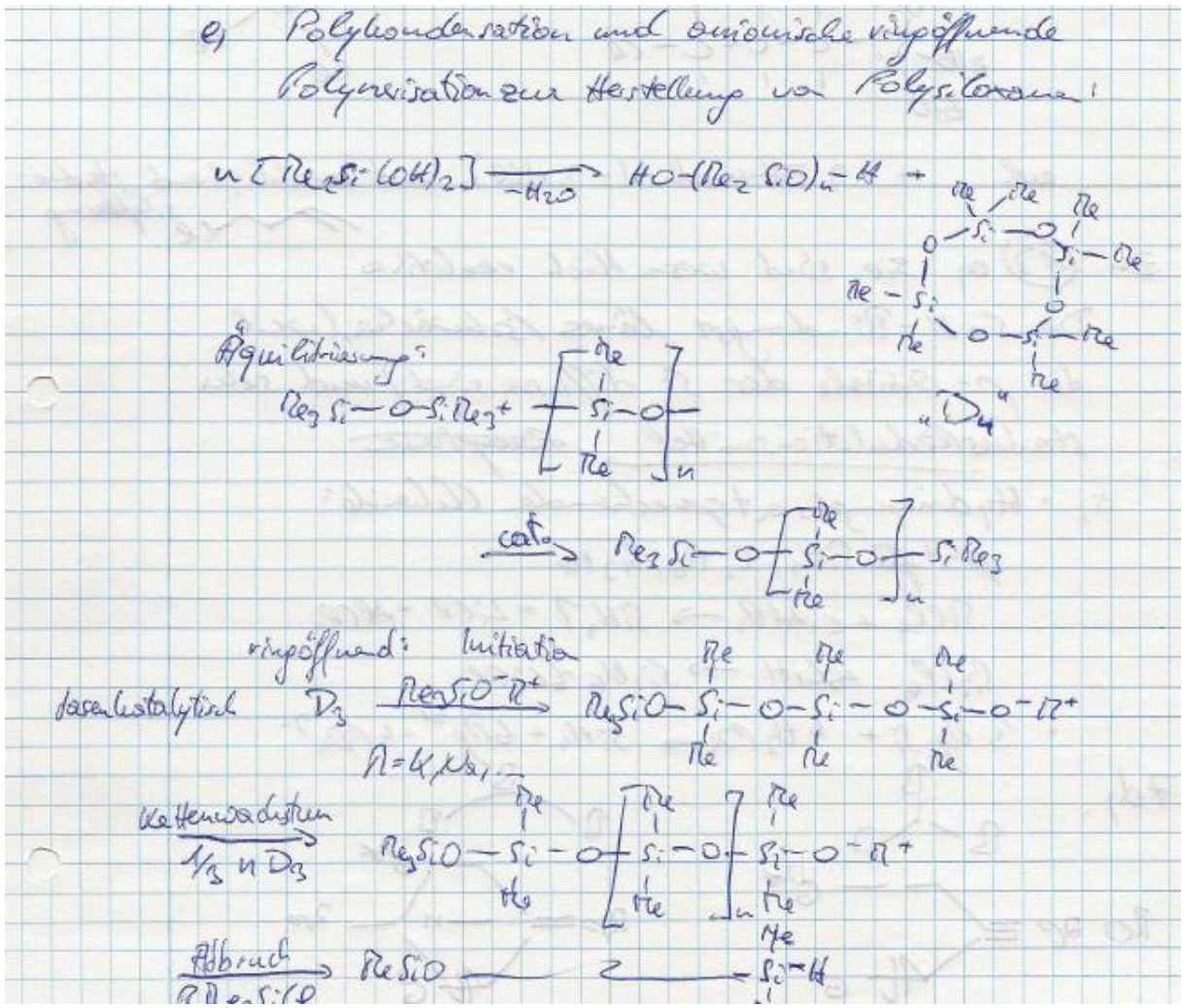
beziehungsweise: kürzer und auf's Relevante beschränkt: Folie 47

d) Müller-Rochow-Prozess

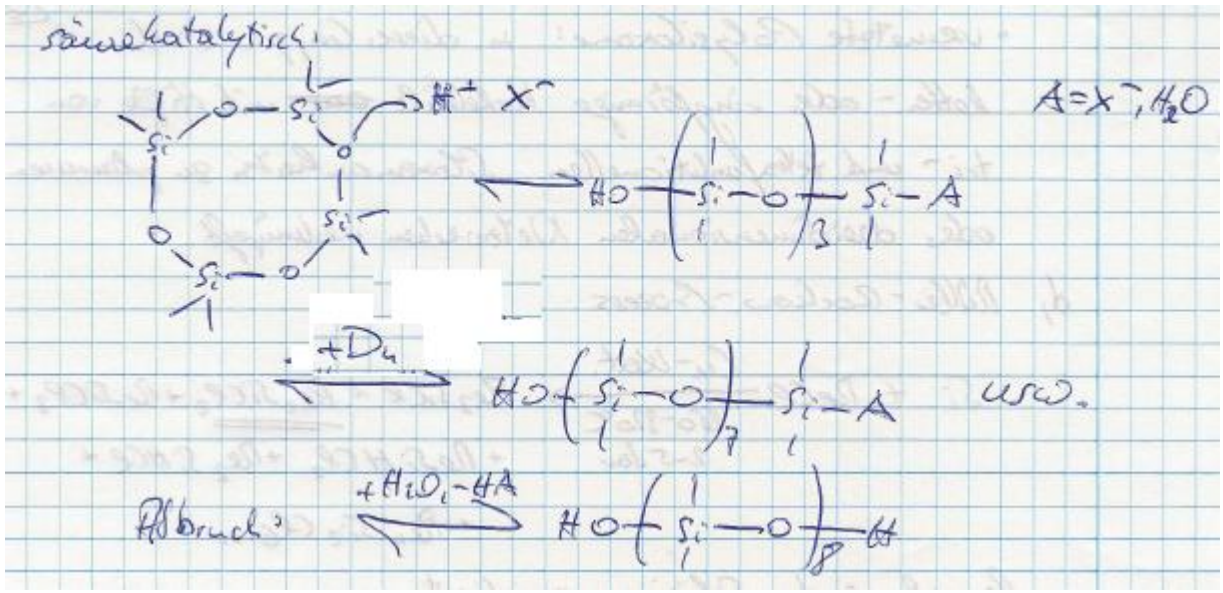
$$Si + MeCl \xrightarrow[\substack{250-320°C \\ 2-5\,bar}]{Cu\text{-}Kat.} Me_3SiCl + \underline{Me_2SiCl_2} + MeSiCl_3 + MeSiHCl_2 + Me_2SiHCl + Me_nSi_2Cl_{6-n}$$

formal wird Silicium oxidiert (von ±0 ~~auf~~ zu +IV) und Kohlenstoff reduziert (von -II zu -IV).

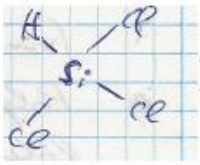
e) Polykondensation und anionische ringöffnende Polymerisation zur Herstellung von Polysiloxanen:



siehe oben: RMe_2SiCl Me



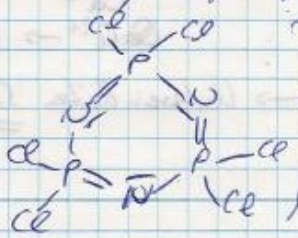
15.



+ 3 Ethanol (−3 HCl) anschließender Hydrosilylierung mit:

(16) Cyclophosphazene

a) Herstellung von 2,2,4,4,6,6-Hexachlorcyclotriphosphazen Folie 51

$PCl_5 + NH_4Cl \xrightarrow[120-150°C]{\text{inertes Lösungsmittel}}$ 

$(PN)_3$

↳ keine Kondensation Schmelzweise, aber zur Vereinfachung reicht es!

Nebenprodukte: $(PN)_4$, $(NPCl_2)_5$, höhere Oligomere

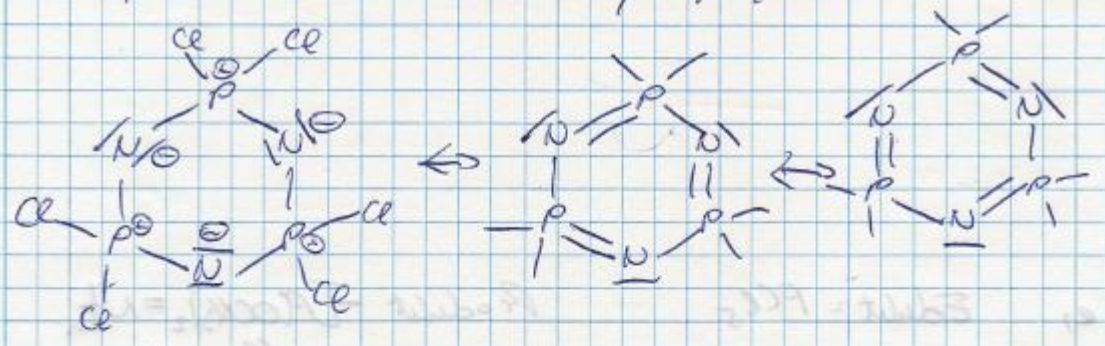
Homologe $(PN)_5$

b) Erhitzen des Ringsystems: $\xrightarrow[\text{melt}]{250°C} -(N=P(Cl)_2)_n-$ cross-linked inorganic rubber

Polymer ist aufgrund der guten Abgangseigenschaften Cl^--Hydrolyse-empfindlich

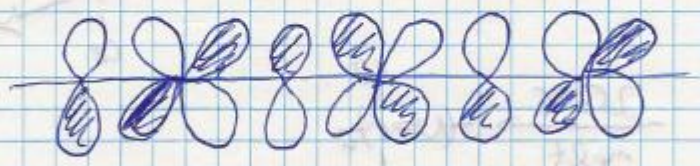
⇒ Tausch von Cl mit organischen Reste

c) elektronische Struktur von Cyclotriphosphazen

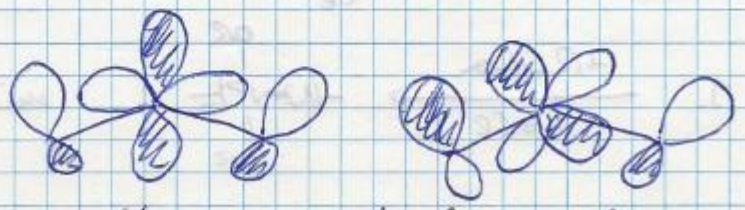


π-LMOs:

senkrecht zur Ebene:



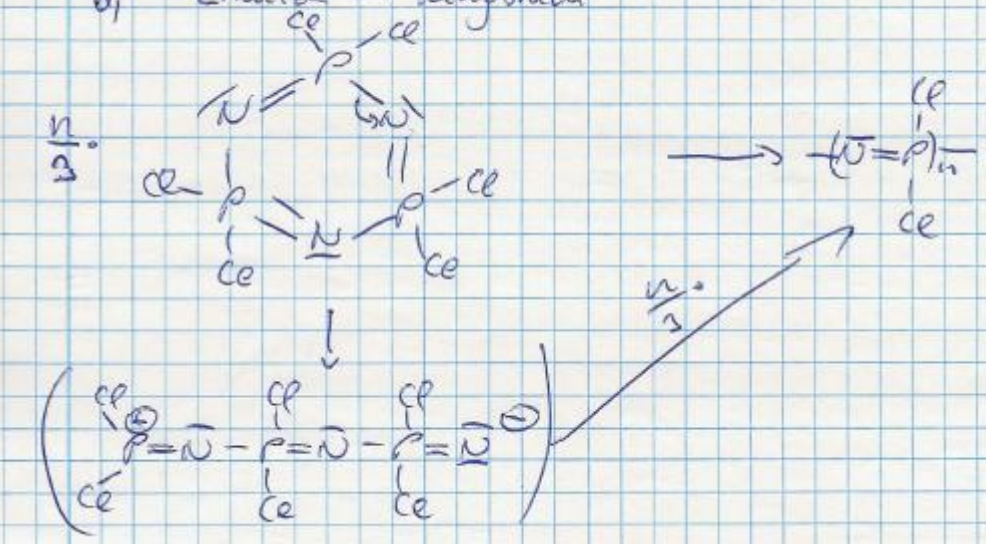
in der Ebene:



planare Struktur: kein aromatisches π-System

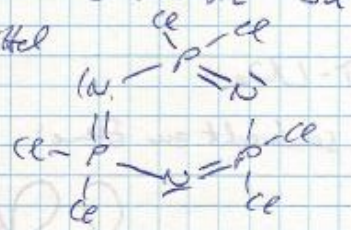
Dreizentrenbindung des P-N-P erstreckt, die sich mit den σ-N-Bindungen überlagern.

d) Erhitzen ⇒ Ringbruch



e) Edukt: PCl_5 Produkt: $-[P(OCH_3)_2=N]_n-$

1. $PCl_5 + NH_4Cl \xrightarrow[120-150°C]{\text{inertes Lösungsmittel}}$



2. $\xrightarrow[\text{melt}]{250°C} -(N=P(Cl)_2)_n-$

3. $\xrightarrow[-NaCl]{+RONa} -(N=P(OR)_2)_n-$ mit $R=CH_3$

Teil 2: Koordinationschemie

① Welche Übergangsmetalle können in einem tetraedrischen/oktaedrischen Ligandenfeld sowohl high-spin als auch low-spin Verbindungen bilden?

tetraedrisch: d_{xy} d_{yz} d_{xz} t_2 — d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$ e

oktaedrisch: d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$ e_g — d_{xy} d_{yz} d_{xz} t_{2g}

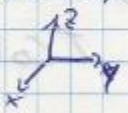
Die fünf Orbitale (eines oktaedrischen Komplexes oder tetraedrischen – siehe oben!) können nach der HUND'schen Regel mit Elektronen aufgefüllt werden. Mit den ersten drei Elektronen (bei oktaedrischen! – ersten beiden bei tetraedrischen!) wird jedes t_{2g}-Orbital einfach besetzt (– die energetisch günstigeren!). Das vierte Elektron hat nun zwei Möglichkeiten: Es kann sich in einem der e_g-Orbitale aufhalten (high-spin) oder in einem der energieärmeren, aber bereits einfach besetzten t_{2g}-Orbitalen eintreten (low-spin). Auch bei der Besetzung mit 5, 6 oder 7 d-Elektronen gibt es jeweils zwei Möglichkeiten!

– analog bei tetraedrischen Komplexen:

LS od. HS möglich bei 3, 4, 5, 6 d-Elektronen!

② Welche d-Orbitale gehen im oktaedrischen Ligandenfeld bevorzugt σ-Bindungen ein und welche π-Bindungen?

Die Orbitale d_{xy}, d_{xz} und d_{yz} liegen zwischen den Achsen, $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} auf den Achsen des kartischen Systems



⇒ σ-Bindungen mit Orbitalen, die auf den Achsen liegen! ⇒ $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}

⇒ π-Bindungen ... ⇒ d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}

③ Chelateffekt

7/8

Experimentelle Befunde zeigen, wenn vergleichbare einzähnige und mehrzähnige Liganden (gleiche Donoratome in ähnlicher chemischer Umgebung) miteinander um ein Metallatom konkurrieren, dann werden die mehrzähnigen Liganden die entsprechende Zahl an einzähnigen Liganden ersetzen. Voraussetzung dafür ist, dass das (oder die) von mehrzähnigen Liganden mit dem Metallion gebildete Ringsystem(e) nicht zu sehr gespannt ist (sind).

Grund als Hinweis: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ Entropieänderung

Beispiele:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+} + H_2O$$

7 Teilchen $\Delta S \approx 0$ 7 Teilchen

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 3\,H_2N-CH_2-CH_2-NH_2 \rightleftharpoons [Ni(H_2N-CH_2-CH_2-NH_2)_3]^{2+} + 6H_2O$$

4 Teilchen $\Delta S > 0$ 7 Teilchen

allgemeiner:

$$[M(H_2O)_6]^{m+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [M(NH_3)_6]^{m+} + 6H_2O$$

$$[M(H_2O)_6]^{m+} + 3\,en \rightleftharpoons [M(en)_3]^{m+} + 6H_2O$$

④ Oxidationszahlen des Zentralatoms + systematischer Name:

$[CoF_6]^{3-}$ Fluorid → −I ⇒ Co: +III

Hexafluorocobaltat

$[V(CO)_6]$

Hexacarbonylvanadin

CO neutrale Liganden ⇒ V: ±0

zu ④ $[CoBr_2(NH_3)_4]^+$

Br → −I NH₃ → neutral

⇒ Co: +III

Dibromotetraamincobalt (III)

$[CoCl_4]^{2-}$ Cl → −I ⇒ Co: +II

Tetrachlorocobaltat

$[Pt(CN)_4]^-$ CN → −I ⇒ Pt: +III

Tetracyano-platinat (III)

$[Ni(CO)_4]$ CO → ±0 ⇒ Ni: ±0

Tetracarbonylnickel

$[Co(Cl_4(en)]^{2-}$ Cl → −I , (en) → ±0

⇒ Co: +II

Tetrachloro-(ethylendiamin)-cobaltat (II)

⑤ Voraussetzungen für die oxidative Addition / reduktive Eliminierung

- 2 freie Koordinationsstellen
- Erhöhung der Oxidationszahl um 2 möglich

zunächst Definition:

Unter der oxidativen Addition versteht man den Einschub eines Metallatoms in eine Substratbindung. Die KZ und die OZ des Metallatoms ist im Produktkomplex um zwei Einheiten erhöht.

Bspe.: Die Bildung einer Grignard-Verbindung $R'MgX$ ist eine oxidative Addition von RX an Mg

...ebenso die Chlorierung von $SnCl_2$ zu $SnCl_4$

$$L_nM^{+z} + A-B \underset{\text{red. Eliminierung}}{\overset{\text{ox. Add.}}{\rightleftharpoons}} L_nM^{+z+2}\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}$$

OZ: $+z$ $\qquad$ $+z+2$

KZ: n $\qquad$ $n+2$

$$\underset{18\,VE}{L_nM} \xrightarrow[+XY]{-L} \underset{16\,VE}{L_{n-1}M\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}} \longrightarrow \underset{18\,VE}{L_{n-1}M\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}}$$

Einteilung dieses Reaktionstypen: siehe Teil 3, Aufgabe 2!

⑥ über welche Atome sind folgende Liganden an das Metallzentrum gebunden und welche Koordinationsmöglichkeiten bestehen:

Ethylendiamin (EDA) / $H_2\bar{N}-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-\underset{\sim}{N}H_2$

über Stickstoff-Atom zweizähnig, brückend

CO – über C-Atom mit 2 Zähnen verbunden, auch verbrückend! ($Co_2(CO)_8$)

$[NCS]^-$ Thiocyanato-N = Isothiocyanato

→ über N mit 2 Zähnen verbunden

verbrückend

6

⑦ Kupfer: edles Metall

Edelmetalle: ... sind Metalle, die trotzdem korrosionsbeständig sind.

Formal lässt sich sagen, dass alle Metalle als edel zu bezeichnen sind, die in der elektrochemischen Spannungsreihe ein höheres Standardpotential als Wasserstoff (gerich >0V) besitzen. Kupfer (mit 0,16V) ist somit edel (allerdings nicht „sehr edel" – im Vgl.: Gold mit 1,69V).

Zusatz:

$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$ 0,52V

$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ 0,35V

$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ 0,16V

in konzentrierter Ammoniaklösung:

Es bildes sich der Tetraamin-Komplex, der das Redoxpotential ins negative „rutschen" lässt, wodurch sich Cu löst.

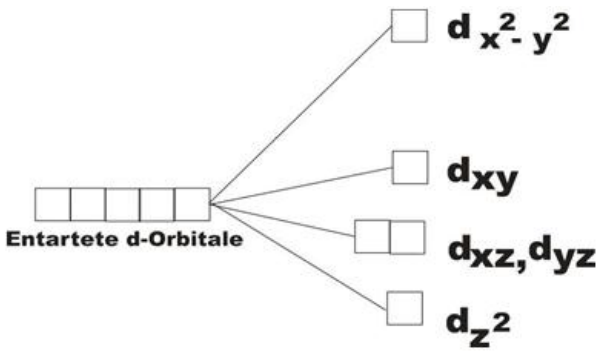
⑧ $[Ni(CN)_4]^{2-}$ planar (quadratisch) diamagnetisch

$[NiCl_4]^{2-}$ tetraedrisch paramagnetisch

$Ni^{2+} \rightarrow d^8$

Tetraeder: die energetisch niedrigeren Orbitale sind doppelt besetzt und eines der drei höher gelegenen ebenfalls. Somit sind noch zwei der drei einfach besetzt. → zwei ungepaarte Elektronen! →paramagnetisch

quadratsich-planarer Komplex:



alle Orbitale bis auf das $d_{x^2-y^2}$ sind doppelt besetzt. Somit keine ungepaarten Elektronen! → diamagnetisch

Da Cl^- schwächere Liganden als CN^- sind und somit ist die Ligandenfeldenergie kleiner ($\Delta_{tet.} = \frac{4}{9}\Delta_{oct}$ ← zusätzlich). Spinpaarungsenergie ist somit größer → HS

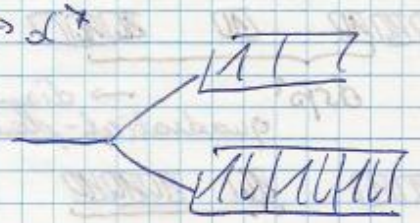
Am Rande:
Im Gegensatz zur spektrochemischen Reihe gibt es für Metallionen ebenfalls eine Reihe:

$Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < V^{3+} < Co^{3+} < Mn^{4+} < Pd^{4+} < Pt^{4+}$

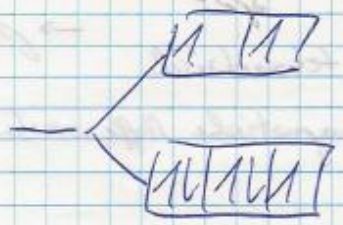
Mn^{2+} bildet praktisch nur HS-Komplexe
Richtung Pt^{4+} werden nur noch LS-Komplexe gebildet

d^8 machen überwiegend quadratisch planare Komplexe
Das liegt daran, dass bei der Jahn-Teller-Verzerrung das x- und y-Orbital immer ungünstiger werden und das z-Orbital so ungünstig ist, dass das x^2-y^2 so ungünstig ist, dass es nicht mehr besetzt wird und bei d^8 sind ja gerade 8 e^- zu besetzen und die anderen 4 Orbitale (alle außer x^2-y^2) werden somit doppelt besetzt.

$Co^{2+} \rightarrow d^7$

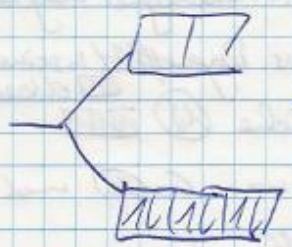


low-spin — 1 freies e^- → paramagnetisch



high-spin — 3 freie e^- → paramagnetisch

$Co^{3+} \rightarrow d^6$



low-spin — 0 freie e^- → diamagnetisch

high-spin — 4 freie e^- → paramagnetisch

LS-Komplex → Δ_0 ist verhältnismäßig groß (großes ~~Ligand~~ Kristallfeld)

HS- — ← → Δ_0 — — klein

Δ_0 steigt weiters mit der Oxidationsstufe!

⇒ somit LS bei Co^{3+} bevorzugt

⇒ Co^{3+}-Komplex stärker diamagnetische Charakter als Co^{2+}-Komplex mit seinen paramag. Charakter

(10) $Co^{2+}: d^7$ — paramagnetisch — $Dq = 10020\ cm^{-1}$

$Co^{3+}: d^6$ — diamagnetisch — $Dq = 22545\ cm^{-1}$

Grund hierfür: siehe (9)!

(11) Mn^{2+}- und Co^{2+}-Ion in neutraler wässriger Lösung

farblos blassrosa

~~$Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$~~

~~Permangonat Ion~~

d^5 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ ~~wegen Spinverbot~~ liegt in HS vor!

d^5 Oktaeder Hexaqua-mangan (II) farblos

d^7 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ Hexaaqua-cobalt (II) blassrosa

Bei $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ kommt sowohl das Spinverbot (da Komplex als HS vorliegt), als auch das Laporte-Verbot zum Tragen, weshalb es zu keiner Anregung der Elektronen (bis zu einem Elektronenübergang von einem t_{2g} in ein e_g-Orbital) kommt und somit der Komplex farblos ist. Bei $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ trifft allerdings nur das Laporte-Verbot zu, das – aufgrund von Schwingungen und somit der Zerstörung der Symmetrie – zum Teil umgangen werden kann und deshalb der Komplex farbig (→ blassrosa) erscheint.

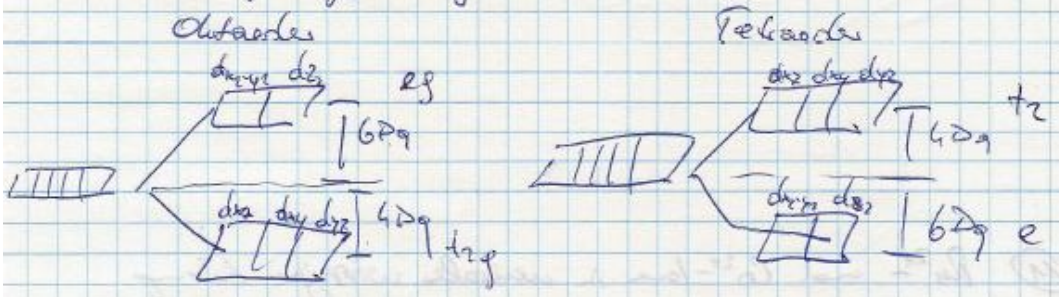
(12) $[CoCl_4]^{2-}$ $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

ε differiert um Faktor 100

In beiden Fällen liegt Cobalt als Co^{2+} vor!

Im oktaedrischen Komplex kommt das Laporte-Verbot zum Tragen und der Komplex ist nur leicht farbig (siehe (11)). In einem tetraedrischen Komplex gilt dieses Verbot allerdings nicht! Somit bezieht sich der um Faktor 100 größere Wert auf $[CoCl_4]^{2-}$

Kristallfeldaufspaltung:



(13) Wodurch lassen sich die Unterschiede der UV-Vis-Spektren wässriger Lösungen verschiedener Metallionen erklären?

Die Energiedifferenz zwischen den aufgespaltenen d-Orbitalen, etwa den t_{2g}- und e_g-Niveaus beim Oktaeder (t_2-, e-Niveaus beim Tetraeder), liegen im Bereich der Energie des sichtbaren Lichts. Als Ursache von Lichtabsorption und Farbigkeit sind unter den verschiedenen Arten von e^--Übergängen die Metall-lokalisierten ~~d-d~~-Elektronenübergänge.

Nicht zu vergessen sind die Auswirkungen des Spin- und Laporte-Verbots! (siehe (11)!)

(14) spektrochemische Reihe:

... Begriff aus der Ligandenfeldtheorie - Sie ordnet verschiedene Liganden nach ihrer Fähigkeit, die d-Orbitale eines Metallatoms energetisch aufzuspalten (Aufspaltung siehe (12))

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < NO_2^- < CN^-$$

Zusammenhang zw. dieser Reihe und den Redoxpotentialen eines Metallions mit verschiedenen Liganden:

Je geringer ~~das~~ die d-Orbitale aufgespalten sind, desto leichter kann das ZA oxidierend wirken und umgekehrt.

Ob der Zusammenhang wirklich stimmt, kann ich leider nicht sagen. Sind bloß meine Überlegungen…hab leider diesbezüglich nichts gefunden. Falls von euch jemand es als wahr verifizieren kann oder eine andere – bessere/richtigere – Lösung hat, lasst es mich bitte wissen.

(15) siehe (2) ← Grund

und im tetraedrischen Komplex:

$e \rightarrow d_{x^2-y^2}, d_{z^2} \Rightarrow$ σ-Bindungen [redacted] der Atome

$t_2 \rightarrow d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \Rightarrow$ π-Bindungen [redacted] zw. der Atome!

(16) Spincrossover (Spinübergang):

Spin-Crossover (Spinübergang) → Spingleichgewicht. Der Spinübergang zwischen dem energetisch stabilen (angenommen: diamagnetischen low-spin-Zustand bei $[FeN_6]^{2+}$) und dem paramagnetischen high-spin-Zustand mit 4 ungepaarten e^- lässt sich durch <u>Variation der Temperatur, des Drucks und mit Licht</u> induzieren.

<u>LIESST-Effekt</u>: Light Induced Excited Spin State Trapping

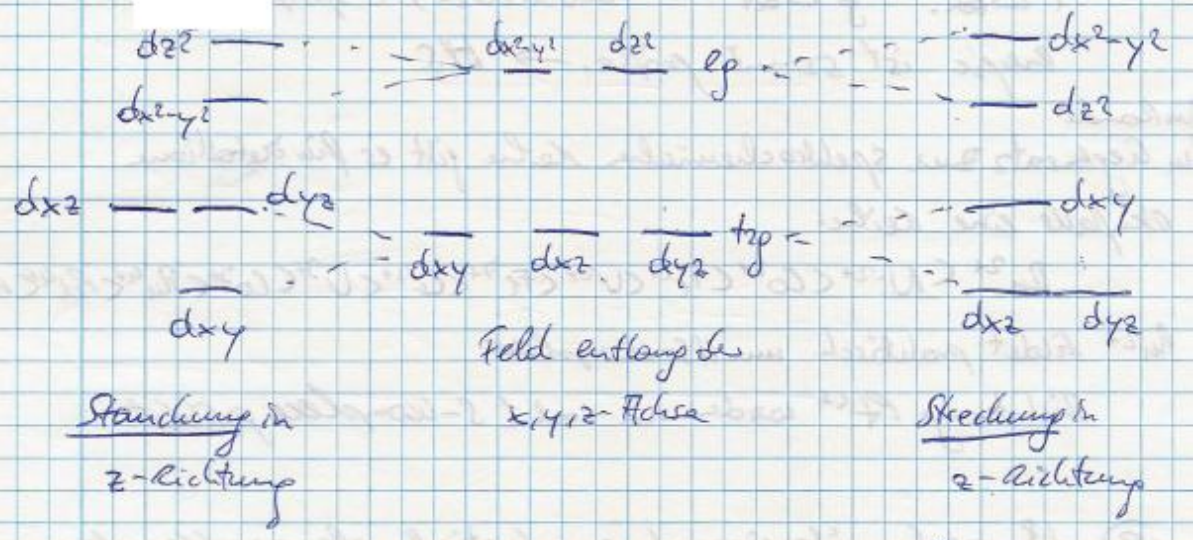
→ Ein Komplex ist im HS Zustand farblos und im LS Zustand farbig (also ähnlich den Beobachtungen beim Spinübergang)

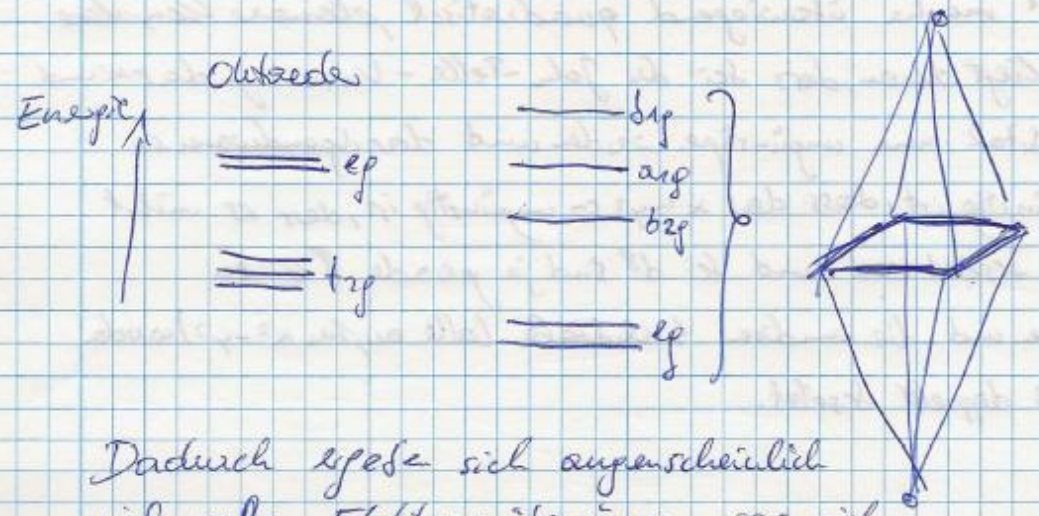
⇒ mehr oder weniger gleich Spincrossover mit Licht als Anregungsquelle!

(17) Jahn-Teller-Effekt:

Das Jahn-Teller-Theorem erklärt die Verzerrung in der Geometrie des Ligandenfelds einiger oktaedrischer Komplexverbindungen entlang einer Raumachse. Das Theorem besagt: Jedes nicht-lineare Molekülsystem ist in einem entarteten elektronischen Zustand instabil und spaltet den entarteten Zustand durch <u>Erniedrigung der Symmetrie</u> auf.

Insbesondere Komplexe mit schwachen Ligandenfeldern zeigen sich auffällig für JT-Verzerrungen, sodass man im starken Ligandenfeld nur bei oktaedrischen d^7-low-spin-Komplexe ($t_{2g}^6 e_g^1$) eine starke JT-Verzerrung beobachten kann. Zwei der Liganden nehmen durch eine Verzerrung einen größeren oder geringeren Abstand zum ZA ein, als die Liganden in der Äquatorialebene der Komplexverbindung. Die Verzerrung erweist sich bei den betroffenen Komplexen als energetisch günstig, da die besetzten Molekülorbitale energetisch abgesenkt werden. Unbesetzte MOs werden energetisch angehoben. Durch die energetische Aufspaltung der MOs geht die Entartung verloren.





Dadurch ergeben sich augenscheinlich viel mehr Elektronenübergänge, was sich natürlich im UV/Vis-Spektrum dergestalt bemerkbar macht, dass es mehr Linien gibt!

(18) Elektronenkonfiguration und Energiezustände eines oktaedrischen Komplexes: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

<u>Kristallfeld / Ligandenfeld:</u>

$Fe \rightarrow d^8$ $\quad H_2O \rightarrow$ neutrale Liganden

$\Rightarrow Fe^{2+} \rightarrow d^6$ $\quad 6e^-$

pro $H_2O \rightarrow 2e^-$ $\quad 12e^-$

$18e^-$

Fe^{2+} 3d 4s 4p Valenzbindungsmodell

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ sp^3d^2 oktaedrisch paramagnetisch

Ligandenfeld / Kristallfeld:

$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ HS d^5

4 4 4 4 4 e_g t_{2g} Δ_{oct}

betrachtet nur die d-e^- des ZA's und nicht die Orbitale der Liganden (und anderen Orbitale des ZA's).

MO-Ansatz:

4p 4s 3d t_{1u}^* a_{1g}^* e_g^* t_{2g} e_g t_{1u} a_{1g}

Liganden (12e^-)

Δ_{oct}

$\Sigma e^- = 17e^-$

(19) Warum ist der Komplex $[Cr(en)_3]Br_2$ stabiler als der entsp. Hexaaqua-Komplex?

Tris(ethylendiamin)-chrom(III)-bromid ← Name

Chelateffekt: Durch die Zähnigkeit der Liganden ist die Entropie des Gesamtsystems erhöht.

Teil 3: Metallorganische Chemie

(1) ambivalente Liganden: RO^-, NR_2^-, PR_2^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, H^-, Alkyl, Aryl

neutrale — ⟵ : OR_2, SR_2, ROH, H_2O, N_2, CO

kationische — ⟵ : NO^+, Carbine

π-Donor — ⟵ : Halogenid, Alkoxid, Amid, Phosphid

π-Akzeptor — ⟵ : CO, N_2, Isonitrile, NO^+

σ-Donor — ⟵ : H^-, Alkyl, Fischer-Carbene, CN^-

Chelat — ⟵ : (en)

Brücken — ⟵ : Halogenid, RO^-, NR_2^-, O^{2-}, N_2

trans-Einfluss:

Def.: Eine Carbonylgruppe wird stärker gebunden, wenn der zu ihr transständige Ligand Elektronen-Donor-Eigenschaften besitzt.

Transständige Liganden „stemmen" die gef. d-Orbitale des Metalls

trans-Effekt: – bezeichnet in der Komplexchemie den Effekt eines Liganden auf die Substitutionsgeschwindigkeit eines dazu trans-ständigen Liganden. Der Effekt ist gut bei quadratisch-planaren Komplexen untersucht.

Die Stärke des trans-Effekts eines Liganden wird bestimmt durch die Substitutionsgeschwindigkeit des dazu trans-ständigen Liganden und hat folgende Reihenfolge für einfache Komplexliganden: $F^-, H_2O, OH^- < NH_3 < py < Cl^- < Br^- < I^-, SCN^-$ ...

trans-Einfluss:

In einer Komplexverbindung mit zwei zueinander trans-ständigen Liganden L und L' (L–M–L') beschreibt der trans-Einfluss von L, wie L eine grundständige Eigenschaft der Bindung M–L' (z. B. Bindungslänge, Streckfrequenz, Kopplungskonstante) beeinflusst.

Der trans-Einfluss ist ein thermodynamisches Phänomen

trans-Effekt:

In einer Komplexverbindung mit zwei zueinander trans-ständigen Liganden L und L' (L–M–L') beschreibt der trans-Effekt von L, wie L die Substitutionsgeschwindigkeit von L' beeinflusst.

Der trans-Effekt ist ein kinetisches Phänomen.

$F^-, H_2O, OH^- < NH_3 < py < Cl^- < Br^- < I^-$,

Die für die Anbindung des Kohlenmonoxids an das Metallzentrum wichtigen Orbitale sind das vorwiegend am C-Atom lokalisierte σ- und das π^*-Orbital.

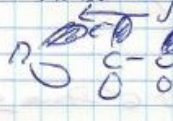
Das C-Ende des CO-Moleküls kann als σ-Donor und als π-Akzeptor fungieren. Das höchste besetzte CO-MO (HOMO) ist C-O-bindend und kann als das freie e^--Paar am C-Atom angesehen werden. Die Lokalisierung der σ-e^--Dichte im Grenzorbitalbereich am C-Atom lässt den CO-Liganden mit diesem Ende an das Metallatom binden.

Bei Anbindung des CO-Liganden an ein Metallatom wird e^--Dichte aus dem σ-HOMO des CO-Liganden in ein leeres Orbital am Metallatom gegeben. Es liegt eine rotationssymmetrische Bindung um die M-C-Achse vor, die auch als σ-Donor- oder „Hinbindung" bezeichnet wird. Diese σ-Donor-WW allein ist aber zur Ausbildung einer stabilen Metall-CO-Bindung in den „klassischen" Metallcarbonylen zu schwach. Zur Bindungsverstärkung bedarf es gleichzeitig der WW und des Transfers von e^--Dichte aus besetzten d-Orbitalen am Metallatom in die leeren π^*-Akzeptororbitale des Liganden. Diese π-symmetrische Bindung mit einer Knotenebene nennt man auch „Rückbindung". Quantitative theoretische Betrachtungen führen zu den Schluss, dass der Beitrag der π-Rückbindung für die gesamte Metall-Kohlenstoff-Bindungsstärke wichtiger ist als der der σ-Hinbindung. Besonders ausgeprägt ist der Beitrag der π-Rückbindung bei den niedrigvalenten Carbonylmetallaten.

σ-Hinbindung

π-Rückbindung

(dtto. π-Hinbindung:



)

Oxidative Addition:

Einschub eines Metallatoms in eine Substratbindung

OZ + KZ im Komplex um zwei Einheiten erhöht.

Bspe: Addition von RX an Mg → Grignard

Chlorierung von $SnCl_2$ zu $SnCl_4$

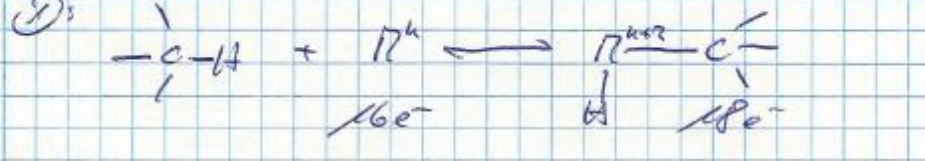
$$L_nM^{+z} + A{-}B \underset{\text{red. E.}}{\overset{\text{ox. A.}}{\rightleftharpoons}} L_nM^{+z+2}\begin{matrix}A\\B\end{matrix}$$

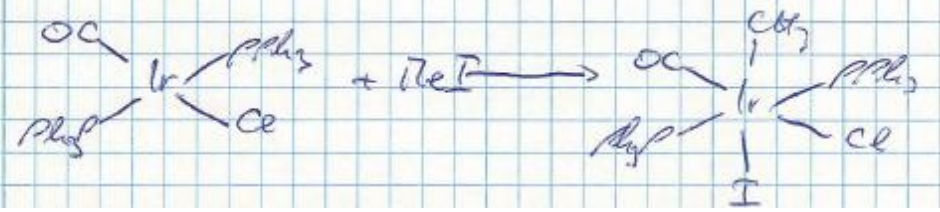
Einteilung:

$$M^n + A{-}B \longrightarrow \begin{cases} ① \; B{-}M^{n+2}{-}A & M \leq 16e^- \\ ② \; \left[A{-}M^{n+2}\right]^+ B^- & M = 18e^- \end{cases}$$

$$③ \; 2M^n + A{-}B \longrightarrow A{-}M^{n+1} + B{-}M^{n+1}$$

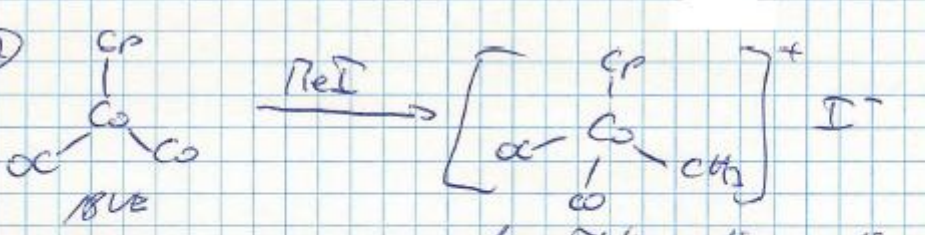
①:





TRANS!

②



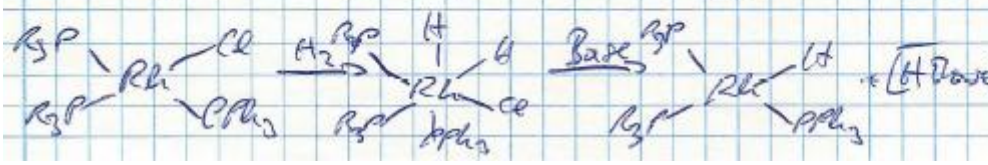
ohne Abdissoziation von Liganden → blaue

③ Einelektronenoxidation an zwei Metallzentren (Homolytische H_2-Spaltung)

$$2M \xrightarrow{H_2} 2\,M{-}H$$

Bsp. $2[Co^{+II}(CN)_5]^{3-} + H_2 \longrightarrow 2[H{-}Co^{+III}(CN)_5]^{3-}$

heterolytische H_2-Spaltung: $X{-}M \xrightarrow[\text{Base}]{H_2} M{-}H + [H\text{Base}]^+X^-$



③ OS, d^n, Σe^-

I a, Cl → −1 CO → neutral PR_3 PPh_3 → neutral Phosphin

neutral

Carben $=CR_2$

⇒ Ru → +2 ⇒ d^6 $6e^-$

2 Cl $4e^-$

$2\,PPh_3$ $4e^-$

Carben $2e^-$

CO $2e^-$

$18e^-$

b, Cl → −1, PMe_3 → neutral

$\equiv C-Bu^t$ → +1

⬠ η^5-Cyclopentadienyl ($C_5R_5^-$) → −1

⇒ Ta → +1 ⇒ d^4 $4e^-$

Cl $2e^-$

$2\,PMe_3$ $4e^-$

η^5-Cyclo... $6e^-$

Carbin $2e^-$

$18e^-$

c, Cl → −1 ⬠ → −1

⇒ Ti → +4 ⇒ d^0 $0e^-$

3 Cl $6e^-$

⬠ Cyclo... $6e^-$

$12e^-$

d, CO → neutral ⬡⁻ → −1

⇒ Ru → +1 ⇒ d^6 +2 12e⁻

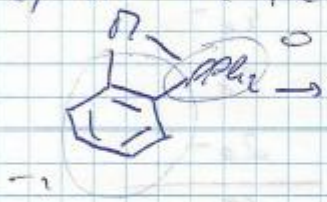
3 CO 6e⁻

ACHTUNG → Metall-Metall-Bindung 2 ⬡ 12e⁻

pro Metall-Metall-← L → 2e⁻ Σ 6e⁻ 30e⁻

→ 36e⁻

e, H → −1, Cl → −1 PPh_3 → neutral



→ ±0 −1 → Ir → +3 ⇒ d^6

6e⁻

Cl 2e⁻

H 2e⁻

≈ 3 PPh_3 6e⁻

⬡⁻ 2e⁻

18e⁻

f, Sav. II.a, Cl → −1, PPh_3 → neutral

⇒ Ru → +2 ⇒ d^6 6e⁻

2 Cl 4e⁻

3 PPh_3 6e⁻

16e⁻

b, siehe I. b, Nb → +1 ⇒ d^4 4e⁻

Cl 2e⁻

2 PMe_3 4e⁻

Carbin 2e⁻

⬡⁻ 6e⁻

18e⁻

c, H → −1, NO → +1, ⬡⁻ → −1

⇒ W → ±0 ⇒ d^6 6e⁻

H 2e⁻

⬡⁻ 6e⁻

2 NO 4e⁻

18e⁻

d, CO → neutral, Cp → −1

⇒ Re → +1 ⇒ d^5 ×2 10e⁻

4 CO 8e⁻

Re–Re ⇒ 3× → 6e⁻ 2 Cp 12e⁻

30e⁻

→ 36e⁻

e, CO → neutral, Cl → −1, NO → +1

PPh_3 → neutral

⇒ Ir → +1 ⇒ d^8 8e⁻

CO 2e⁻

Cl 2e⁻

NO 2e⁻

2 PPh_3 4e⁻

18e⁻

III. a, CO → neutral Carbe ~~Alken~~ → neutral

⇒ Re → ±0 ⇒ d^6 6e⁻

5 CO 10e⁻

Carbe 2e⁻

18e⁻

b, Cl → −1 Cp → −1

⇒ Ti → +4 ⇒ d^0 0e⁻

3 Cl 6e⁻

Cp 6e⁻

12e⁻

c, CO → neutral, Cp → −1

⇒ W → +2 ⇒ d^4 4e⁻

2 CO 4e⁻

2 Cp 12e⁻

20e⁻

d) siehe I. d)

e) CO → neutral NO → +1

⇒ Fe → −I ⇒ d^9 9e⁻

3 CO 6e⁻

NO 2e⁻

17e⁻

IV. a) CO → neutral, Carbe → neutral

⇒ W → ±0 ⇒ d^6 6e⁻

5 CO 10e⁻

Carbe 2e⁻

18e⁻

b) PPh_3 → neutral

⇒ Pd → ±0 ⇒ d^{10} 10e⁻

4 PPh_3 8e⁻

18e⁻

c) Cp → −1

⇒ Co → +3 → d^6 6e⁻

2 Cp 12e⁻

18e⁻

d) CO → neutral, Cp → −1

⇒ Ru → +1 ⇒ d^6 ×2 12e⁻

3 CO 6e⁻

2 Cp 12e⁻

30e⁻

e) Cp* → −1, Br → −1

1,3-Dien → ±0 Ru → +IV → d^4

4e⁻ + 6e⁻ + 4e⁻ + 4e⁻ = 18e⁻

④ a, PMe_3 → neutral Cp → −1

⇒ Co → +1 ⇒ d^8 8e⁻

2 PMe_3 4e⁻

Cp 6e⁻

18e⁻

b, CO → neutral, Cp → −1, Carbe → neutral

⇒ Fe → +2 ⇒ d^6 6e⁻

2 CO 4e⁻

Cp 6e⁻

Carbe 2e⁻

18e⁻

c, CO → neutral, Cp → −1

⇒ W → +2 ⇒ d^4 4e⁻

2 CO 4e⁻

2 Cp 12e⁻

20e⁻

d, H → −1, NO → +1, Cp → −1

⇒ W → +2 ⇒ d^4 ×2 8e⁻

4 H 8e⁻

2 NO 4e⁻

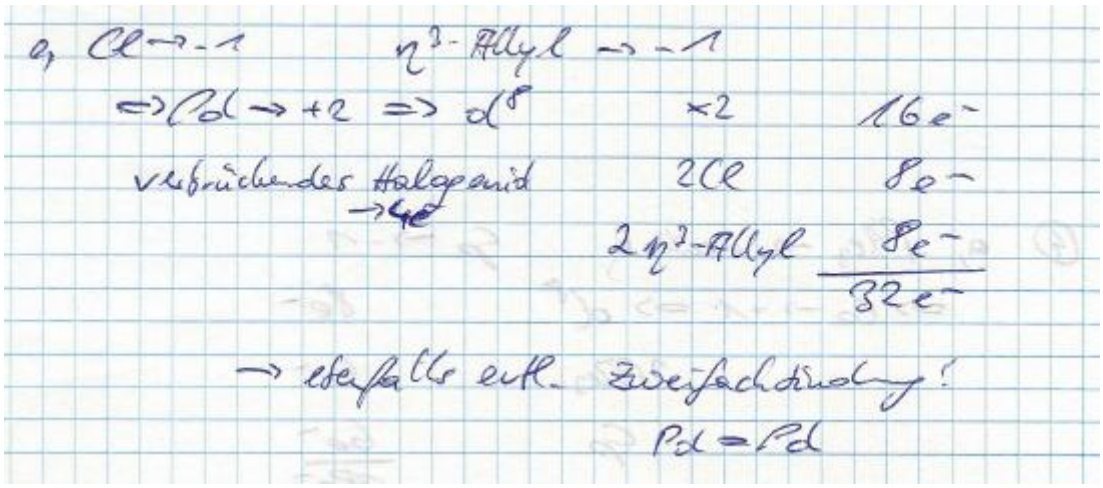
2 Cp 12e⁻

32e⁻

ideal: 36 → $\frac{36-32}{2} = 2$

⇒ evtl. Zweifachbindung zw. Atom!

W=W

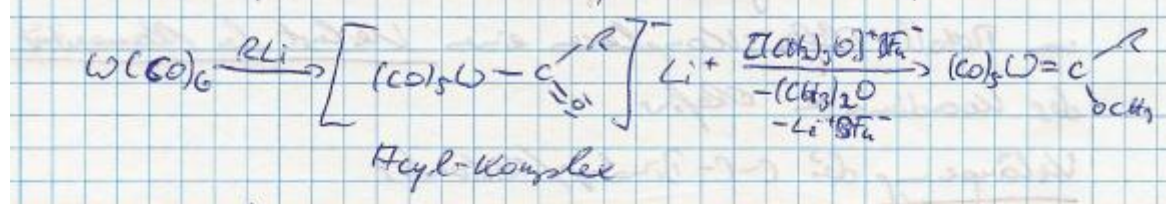


Das Procedere ist, denk ich, gut ersichtlich. Es werden einfach die Elektronen zusammengezählt und anschließend von den 36e⁻ abgezogen (zweikernig, somit wäre zwei mal achtzehn, also eben 36 ideal). Diese Differenz wird dann durch zwei dividiert, wodurch sich die Anzahl der wahrscheinlichen Metall-Metall-Bindungen ergibt.

In den nächsten Skizzen werden Carben-, Alken-, 1,3-Dien-, Alkin- und Alkyl-Komplexe behandelt. Somit werden die Fragen 5, 6, erster Teil von 8, 9, erster Teil von 10, 11 und erster Teil von 12 abgedeckt.

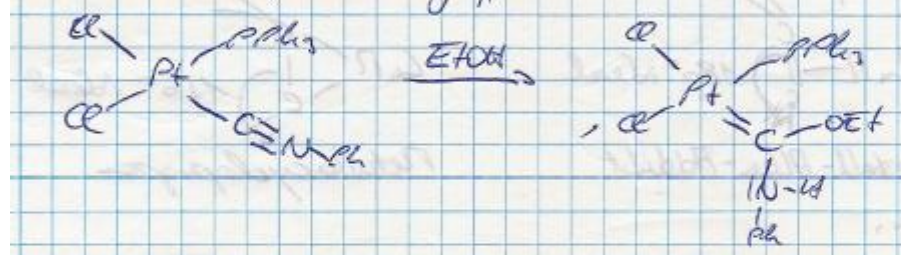
Carben-Komplexe:

• „klassische" Synthese: aus Carbonylkomplexen über Acylkomplexe:

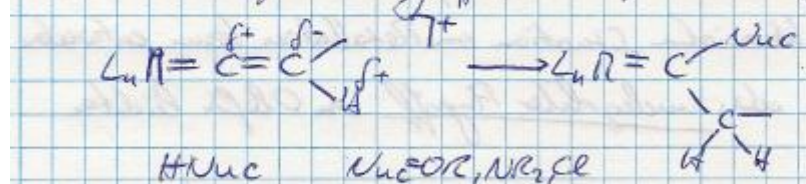


Acyl-Komplex

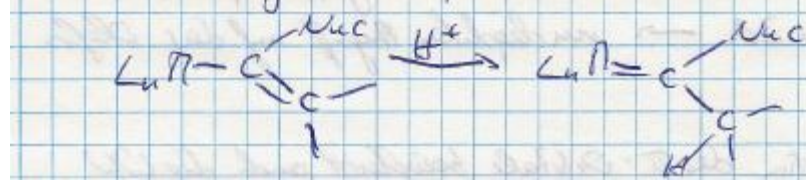
• durch nucleophilen Angriff an Isonitrile:



• durch nucleophilen Angriff an Vinyliden-Komplexe:



• Rotomerisierung von Vinyl-Komplexen:



Reaktivität:

Fischer	Schrock
Die Carben-C-Atome zeigen eine elektrophile Reaktivität, wenn ein Heteroatom- oder eine Arylgruppe und damit ein π-Donorsubstituent am Carben-C-Atom vorliegt und/oder die Koordinationssphäre des niedervalenten Metallatoms von starken π-Akzeptorliganden (CO) vervollständigt wird.	Bei einem Carben nucleophiler Reaktivität ist das Carben-C-Atom nur C-Alkyl od. H-substituiert, d.h. es liegen nur Organylsubstituenten ohne π-Donorcharakter vor. Gleichzeitig befindet sich das ~~Carb~~ Metallatom in einem hohen OS

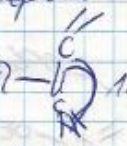
Allen-Komplexe: σ-Donor, π-Akzeptor-Liganden

Struktur & Bindung: Man findet bei strukturellen Untersuchungen von Metall-Olefin-Komplexen einen Verlust der Planarität des koordinierten Olefins.

Verlängerung der C-C-Bindung/Abstandes

→ zwei Grenzfälle

M-C Abstand „lang"



Metall-Allen-Addukt

Metallacyclopropan

M-C-Abstand „kurz"

Reaktivität:

Die Metallkoordination eines Allens führt zu seiner Aktivierung. Je nach der elektronischen Situation am Metallatom kann entweder ein elektrophiler oder nucleophiler Angriff am Olefin leichter erfolgen.

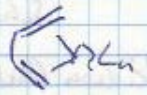
e⁻-reiche ZA → elektrophilen Angriff auf das Olefin

e⁻-arme ZA → nucleophilen Angriff auf das Olefin

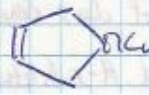
1,3-Dien:

Die Delokalisation der π-Orbitale beeinflusst auch die WW mit dem Metallatom, höhere Stabilität, Chelateffekt!

Grenzfälle:



Metall-Diolefin-Addukt (späte Übergangsmetalle)



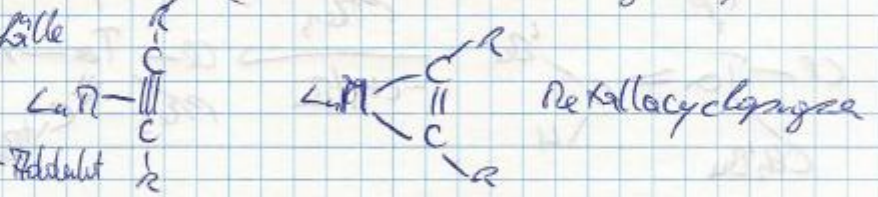
Metallacyclopente (frühe — ←)

Alkin-Komplexe:

Alkine sind fester als Alkene a Übergangsmetallatome gebunden, da elektropositiver. Alkine können Olefine als Ligand verdrängen. Alkine können als 2- od 4-e⁻-Donorligand fungieren.

Ein Alkin hat zwei Sätze von orthogonalen π/π*-Orbitalen. Mit dem einen Satz findet er wie ein Alken an das Metallfragment. Der zweite, orthogonale Satz kann dann eine weitere π-Hinbindung (und eine δ-Rückbindung) eingehen.

2 Grenzfälle

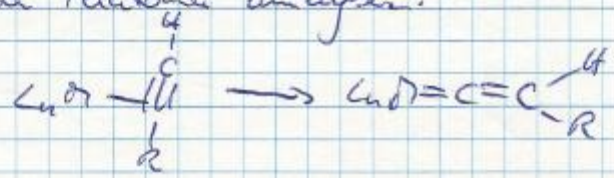


Metall-Alkin-Addukt — Metallacyclopropen

M–C > Abstände!
C–C ... ist klar!

R–C–C-Winkel ≈ 130–146°

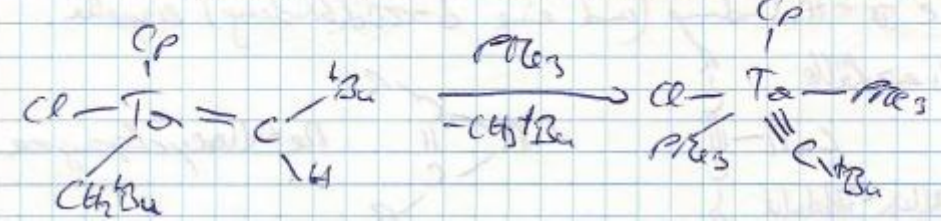
Metallkomplexe mit terminalen Alkinen können sich in den Vinyliden-Tautomer umlagern:



Alkinkomplexe: Synthese

aus Fischer-Carbenen mit starken Elektrophilen

aus Schrock-Carbenen mit starken Donoren oder Base



Alkyl-Komplexe: starke σ-Donor-Liganden

polarisierte C-M-Bindung

$\overset{\delta+}{M}-\overset{\delta-}{CH_3}$

Kinetische Problematik der Synthese, da eine Reihe von kinetisch begünstigten Zersetzungsreaktionen!

Synthese:

1. Metathese: $L_nM-X \xrightarrow[-M'-X]{M'-R} L_nM-R$

2. Alken insertion: $L_nM(H) \longrightarrow L_nM(H)(\parallel) \longrightarrow L_nM-\sim\sim H$

3. Ox. Addition: $Ni(PR_3)_4 + R-Cl \xrightarrow[-2PR_3]{} (PR_3)_3Ni(R)(Cl)$

(7) gängigsten Charakterisierungsmethoden:

- Röntgenstrukturanalyse
- ^{13}C-NMR, ^1H-NMR, ^{31}P-NMR
- IR-Spektroskopie

Carbonyl: IR-Spektroskopie: sieht man sehr gut, wenn die π-Rückbindung stark ist ≈ 2000 cm^{-1}

Carbene: ^{13}C-NMR: sehr ins Tieffeld bis 400 ppm

Hydride: ^1H-NMR, sie sind alle ins Hochfeld verschoben, rechts von $Si(CH_3)_4$ (XRD, Neutronenbeugung) ≈ -65 ppm

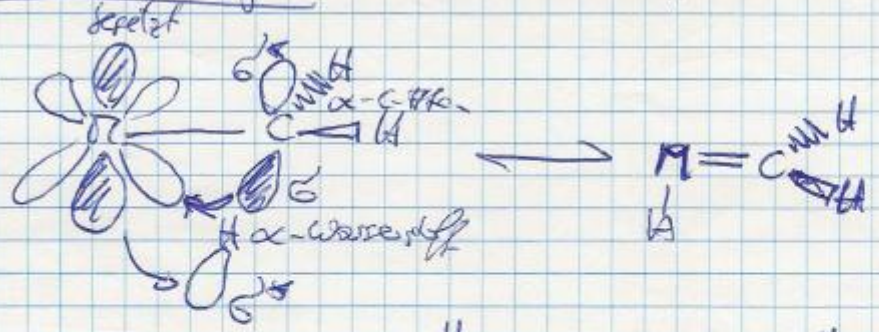
Phosphinkomplexe:

^{31}P-NMR -60 bis +60 ppm

8.

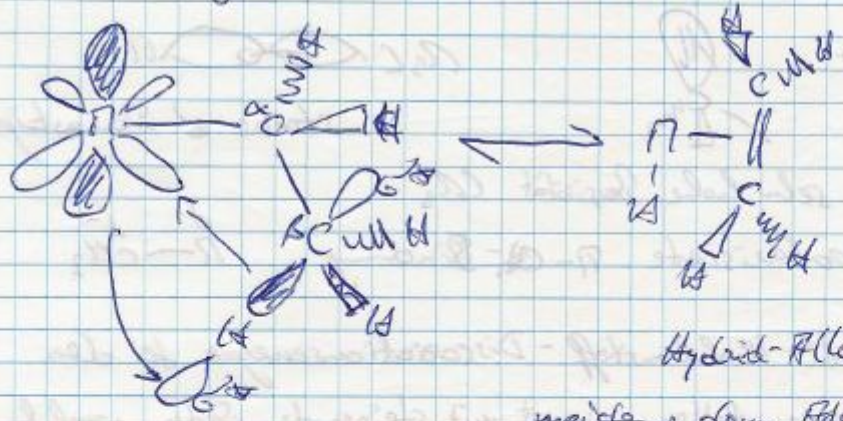
α-Eliminierung .. α-Wasserstoff Eliminierung

besetzt



formale OS ändert sich!

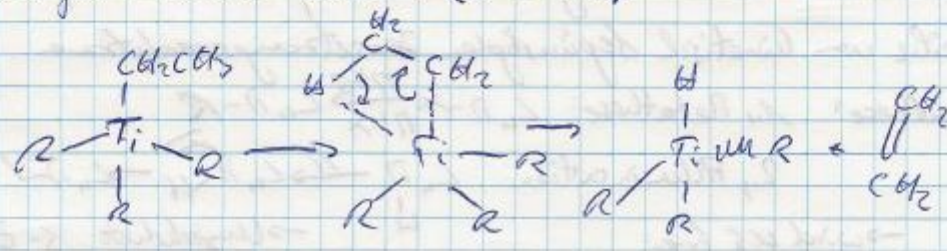
β-Eliminierung β-Wasserstoff-Eliminierung



Hydrid-Alken-Komplex

meistens dann Abspaltung des Alkens, etc.

freie Koordinationsstelle am Metall in cis-Position zur Alkylgruppe notwendig, d.h. sterisch erreichbare, energetisch günstige, unbesetzte Orbitale. (d-Orbitale)



(12) 725

Wacker-Verfahren (Oxidationsreaktionen)

η^2-Olefin-Komplexe: $\eta^2 \rightarrow \eta^1$

(auch Wacker-Hoechst-Verfahren)

katalytische Addition von molekularem Sauerstoff an Ethene

Bruttogleichung: $H_2C=CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{[PdCl_2/CuCl_2]} CH_3CHO$

→ erste metallorganische Oxidationskatalyse

Das Prinzip des Direktoxidationsverfahrens ist eine homogenkatalysierte, sehr selektive Oxidation von $H_2C=CH_2$ zu CH_3CHO. Sie läuft über π- und σ-Komplexe des Palladium(2+)-Kat.s

Kennzeichen des Oxidationsmechanismus ist ein nucleophiler Angriff eines Lösungsmittelmolekülls (z.B. H_2O) an die Doppelbindung des π-koordinierten Ethens. Der hierfür Aldehydsauerstoff entstammt dem wässrigen Medium, in dem die Reaktion abläuft. Das Palladium-Kat. wird dabei zum Metall reduziert.

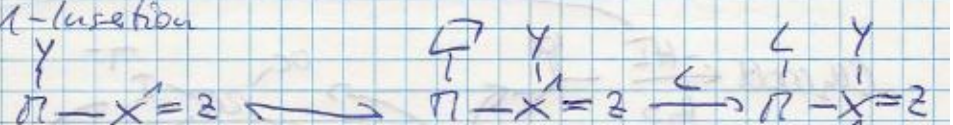
(13) Mechanismus einer Insertionsreaktion:

- hierbei wird in einem ersetzten Substrat formal eine Bindung gebrochen, ein Molekülfragment eingefügt und die gebrochene Bindung am anderen Ende des Fragments wieder gebildet.

$$M-L \xrightarrow{X} M-X/L$$

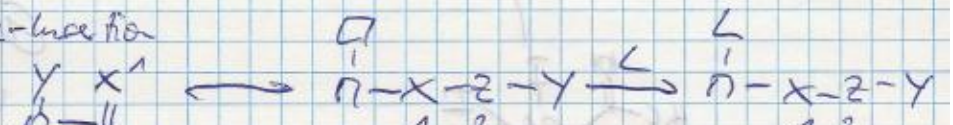
Beispiele:

1,1-Insertion



18e⁻ 16e⁻ 18e⁻

1,2-Insertion



18e⁻ 16e⁻ 18e⁻

X=Z z.B. CO, Alkene, Alkine, Carbene

Y z.B. H⁻, R⁻, Acyl⁻

intramolekularer Prozess

Voraussetzungen: KZ muss um 1 erniedrigt werden können

→ Erniedrigung der VE um 2 (Übergangszustand!)

Details:

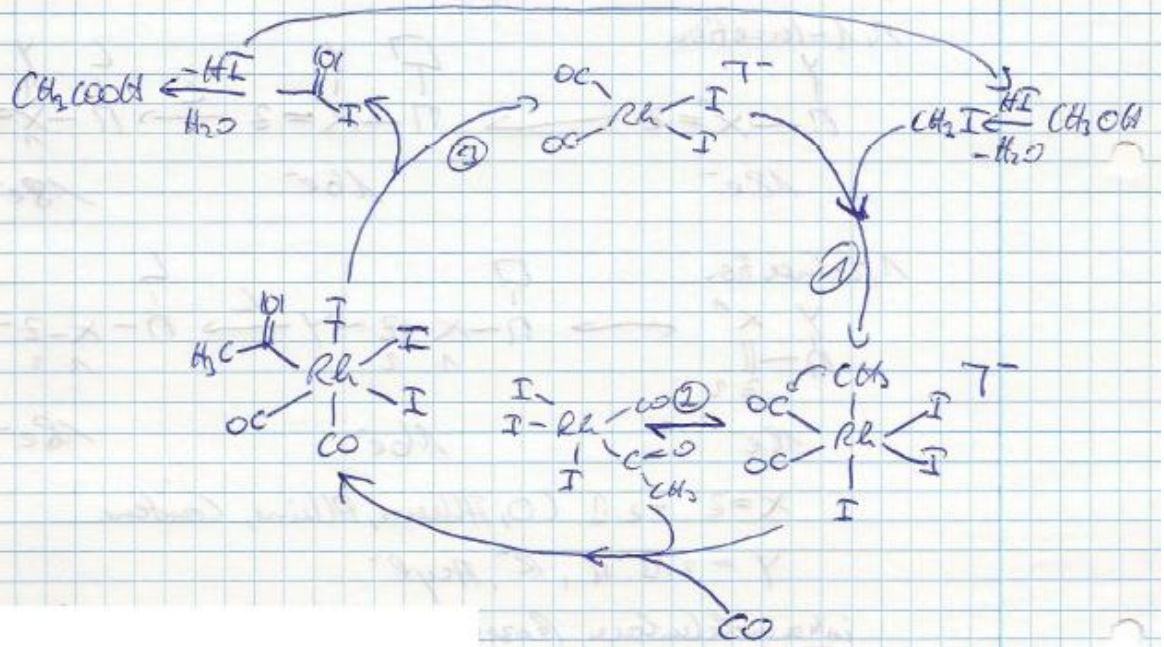
- keine Veränderung der Oxidationsstufe des Metalls
- Cis-Stellung von X=Z und Y notwendig
- leere Koordinationsstelle wird geschaffen

(14) Mechanismus der Monsanto Essigsäuresynthese

$$CH_3OH \xrightarrow[\text{Rh Kat.}]{CO} CH_3COOH$$

... nahezu jede Rh-Quelle verwendbar, die unter den Reaktionsbedingungen den eigentlichen Katalysator $[Rh(CO)_2I_2]^-$ erzeugt:

$$[Rh] \xrightarrow{HI/CO} OC_{\ldots}Rh^{III}(I)_2(CO)\ I^-$$



Methanol wird aus Synthesegas durch Heterokatalyse dargestellt.

Im ersten und gleichzeitig geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (a) wird Methyliodid oxidativ an $[RhI_2(CO)_2]^-$ addiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jeweils 1. Ordnung in CH_3I- und Rhodium-Konzentration. Eine Abhängigkeit von der CO- und CH_3OH-Konzentration besteht nicht.

Aus dem quadratisch-planar koordinierten Rh(I)-Komplex entsteht ein oktaedrisch-koordiniertes Rhodium(III)-~~Intermediat~~ Intermediat. Es schließt sich eine Methylwanderung auf einen CO-Liganden an (b). An die freie Koordinationsstelle des fünffach koordinierten Rhodium(III)-Acetyl-Intermediats kann sich wieder ein CO-Molekül anlagern und die reductive Eliminierung (c) von Acetyliodid unter Regeneration der aktiven $[RhI_2(CO)_2]^-$ einleiten.

Acetyliodid reagiert mit Wasser zu Essigsäure. Es wird Iodwasserstoff zurückgehalten, der mit Methanol wiederum Methyliodid bildet.

Wichtig für den Katalysezyklus ist der reversible OS-Wechsel zwischen Rh^{I} und Rh^{III}.