

Metall-Olefin- und -Acetylen-Bindung in Komplexen

Von Frank R. Hartley^[*]

Die Beschreibung der Bindung in Olefin- und Acetylen-Metall-Komplexen mit Hilfe der Molekülorbital(Molecular Orbital, MO)- und Valenzstruktur(Valence Bond, VB)-Theorien wird bezüglich ihres Vermögens, die physikalischen Eigenschaften solcher Komplexe erklären zu können, überprüft. Wie aus den Ergebnissen geschlossen wird, ist im Gegensatz zur VB-Beschreibung, bei deren Anwendung sich Schwierigkeiten ergeben, die MO-Beschreibung imstande, alle bisher bekannten Eigenschaften dieser Komplexe befriedigend zu erklären; sie besitzt zudem die nötige Vielseitigkeit, um leicht auf jede Art von Olefin- sowie Acetylen-Metall-Komplex anwendbar zu sein. Derartige Komplexe lassen sich vorteilhaft in zwei Klassen einteilen: Zum einen in Verbindungen, die den Platin(II)-Komplexen ähneln (Klasse S), von quadratisch-planarer oder oktaedrischer Struktur sind und in denen nahezu ungehinderte Rotation um die Metall-Olefin(Acetylen)-Bindung möglich ist – zum anderen in Verbindungen, die entweder trigonal-planar oder trigonal-bipyramidal aufgebaut und mit den Platin(0)-Komplexen zu vergleichen sind (Klasse T); in ihnen liegt keine freie Drehbarkeit um die Metall-Olefin- oder -Acetylen-Bindung vor.

1. Einleitung

Die Metall-Olefin-Bindung wird gewöhnlich auf der Basis der MO-Theorie unter Heranziehung der von *Dewar*^[1] für Silber(I)-Olefin-Komplexe entwickelten und nachträglich von *Chatt* und *Duncanson*^[2] auf Platin(II)-Olefin-Komplexe übertragenen Vorstellung beschrieben. Nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell setzt sich diese Bindung aus einem σ - und einem π -Bindungsanteil zusammen. Der erstgenannte kommt durch Überlappen des besetzten π -Orbitals des Olefins mit einem unbesetzten Hybridorbital des Metalls zustande, der zweite resultiert aus einer π -Rückbindung, d. h. aus der Kombination eines besetzten Hybridorbitals des Metalls mit dem unbesetzten $\pi\pi^*$ - (anti-bindenden) Orbital des Olefins. Dabei ist das Olefin formal ungeladen, das Platin beispielsweise liegt in der Oxidationsstufe +2 vor.

Gelman^[3] hatte im Rahmen der VB-Theorie eine andere Möglichkeit für die Beschreibung des Bindungszustandes vorgeschlagen: Unter Ausbildung eines dreigliedrigen

-Rings sollten zwei Platin-Kohlenstoff- σ -Bindungen

existieren. In diesem Bindungsschema trägt das Olefin die Formalladung 2–, dem Platin kommt die Oxidationszahl +4 zu. Obwohl diese Beschreibung nach Aufkommen des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells außer Mode geriet, wurde sie doch kürzlich wieder aufgegriffen, um einige der anscheinend mit der Dewar-Chatt-Duncanschen Betrachtungsweise schwer zu deutenden Eigenschaften von Olefin-Metall-Komplexen zu erklären.

Der vorliegende Aufsatz gliedert sich im wesentlichen in drei Teile. Im ersten Teil (Abschnitt 2) werden die wichti-

geren physikalischen Eigenschaften von Platin(II)-Olefin- und -Acetylen-Komplexen zusammen – wo angebracht – mit denen ihrer Palladium(II)- und Nickel(II)-Analoga abgehandelt. Die MO- und die VB-Beschreibung der Bindung im Komplex werden überprüft, um festzustellen, inwieweit sie diese Eigenschaften zu erklären vermögen. Daraus geht hervor, daß eine gegenüber der ursprünglichen, eher etwas unbeweglichen Fassung nur wenig modifizierte MO-Beschreibung alle die gegenwärtig zu beobachtenden Phänomene nicht nur verständlich macht, sondern auch eine größere Anwendungsbreite als die VB-Beschreibung besitzt.

Im zweiten Teil (Abschnitt 3) werden in ähnlicher Weise die Platin(0)-Olefin- und -Acetylen-Komplexe sowie, wo es zweckmäßig erscheint, die entsprechenden Palladium(0)- und Nickel(0)-Verbindungen erfaßt. Auch in diesem Fall wird ersichtlich, daß alle bekannten experimentellen Befunde im Sinne der MO-Näherung zu verstehen sind. Diese ist daher und auch der größeren Anpassungsfähigkeit wegen die nützlichere Methode zur Beschreibung des Bindungscharakters.

Im dritten Teil (Abschnitt 4) werden schließlich die wesentlichen Eigenschaften der Olefin- und Acetylen-Komplexe anderer Übergangsmetalle untersucht. Die Komplexe lassen sich so in zwei Klassen, S und T, d. h. in den Platin(II)- bzw. den Platin(0)-Komplexen ähnliche Verbindungen einordnen^[4].

Da die Bindungsverhältnisse in den Metallkomplexen mit konjugierten Polyolefinen wegen der größeren Zahl der zu berücksichtigenden Olefin-Orbitale bedeutend komplizierter und weniger leicht zu verstehen sind, betrachten wir im folgenden nur Komplexe mit Monoolefinen und gelegentlich Diolefinen mit nicht-konjugierten Doppelbindungen.

[*] Dr. F. R. Hartley
Department of Chemistry
The University
Southampton SO9 5NH (England)

[*] Die beiden Klassen und die Bedeutung der Symbole S und T werden in Abschnitt 4.4 erläutert.

2. Platin(II)-Olefin- und -Acetylen-Komplexe

2.1. Experimentelle Beobachtungen

Die wichtigsten experimentellen Befunde an Platin(II)-Olefin- und -Acetylen-Komplexen, welche mit einer gelungenen Beschreibung der Bindung in Einklang sein müssen, sind hier zusammengestellt. Auch die Eigenschaften analoger Palladium(II)- und Nickel(II)-Komplexe seien in die Betrachtungen einbezogen.

1. Durch Koordination wird die Struktur des Olefins oder Acetylen nur geringfügig verändert. Trotz eingehender Röntgen-Untersuchungen an Platin(II)-Olefin- und -Acetylen-Komplexen gibt es noch viele – bereits diskutierte^[4] – Unklarheiten, die zur Veröffentlichung mancher unrichtiger Ergebnisse führten. Immerhin deutet die Analyse der wohl verlässlichen Daten (in Tabelle 1) aber doch darauf hin, daß durch die Koordination im Komplex eine geringe Vergrößerung des C–C-Abstandes der Mehrfachbindung und außerdem ein Herausdrehen von Substituenten aus der Ebene dieser Bindung vom Metall weg bewirkt wird.

Tabelle 1. Bindungslängen und Winkel in an Platin(II) und Palladium(II) koordinierten Olefinen und Acetylenen.

Komplex	Länge der Mehrfachbindung [Å]	Winkel, um den der Alkylsubstituent aus der Ebene der Mehrfachbindung gebogen ist [°]	Winkel zwischen Mehrfachbindungsachse und „Liganden-Quadrat“ [°]	Lit.
	koord. frei			
	1.37 1.335	—	84	[5]
	1.36 1.339	13	77	[6]
	1.24 1.20	16.5	85	[7]
	1.37	—	90	[8]
	1.32	—	89	[9]

Tabelle 2. Platin-Ligand-Bindungslängen in *trans*-Stellung zu Olefinen oder Acetylenen.

Bindung	Bindungs- länge [Å]	Lit.	Zum Vergleich: Bindung	Bindungs- länge [Å]	Lit.
Pt–N in	2.02	[20]	Pt–N in <i>cis</i> - [Pt(NH3)2Cl2]	2.01	[21]
Pt–N in	2.10	[7]	Pt–N in <i>trans</i> - [Pt(NH3)2Cl2]	2.05	[21]
Pt–Cl in [Pt(dipenten)Cl2]	2.33	[22]	Pt–Cl in <i>cis</i> - [Pt(NH3)2Cl2]	2.33	[21]
Pt–Cl <i>trans</i> zu C2H4 in [Pt(C2H4)Cl3] [⊖]	2.33	[5]	Pt–Cl in <i>trans</i> - [Pt(NH3)2Cl2]	2.32	[21]
Pt–Cl in	2.35	[6]			

2. Die Energieschwelle der freien Rotation des Olefins um die Platin(II)-Olefin-Bindung ist niedrig; sie beträgt im allgemeinen zwischen 10 und 15 kcal/mol^[10-12]. Dies läßt frühere Angaben als fragwürdig erscheinen, wonach die Ebene der Mehrfachbindung senkrecht zu der durch das Platinatom und die übrigen Liganden gebildeten Ebene sein soll. Bei einer so niedrigen Energieschwelle wäre vielmehr eine durch Kristallkräfte bewirkte Abweichung vom Winkel 90° zu erwarten. Genauere Messungen ergeben Winkel, die nur wenig von 90° differieren (vgl. Tabelle 1).
3. Das Olefin kann sich geringfügig um die Achse der C=C-Doppelbindung verdrehen, wie dem ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cl}_3]^-$ zu entnehmen ist, in dem die ¹⁹⁵Pt-¹H-Kopplungskonstante des Protons in *cis*-Stellung zur Methylgruppe kleiner ist als die der *trans*-Protonen^[13].

4. Aus NMR-Spektren läßt sich ableiten, daß bei Anlagerung an Platin(II) sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Proton-Proton-Kopplungskonstanten der Olefine kleiner werden. Das kann als Hinweis auf eine geringe Veränderung des Hybridisierungscharakters der C-Atome von sp^2 (im freien Olefin) nach sp^3 (bei Koordination) angesehen werden^[12, 14].

5. Durch die Koordination an Platin(II) wird, wie aus den IR-Spektren hervorgeht, die C=C-Valenzschwingung von Olefinen um ca. 300 cm^{-1} ^[15, 16], die C≡C-Valenzschwingung von Acetylenen um ca. 250 cm^{-1} ^[17] nach kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Der hier für Olefine angegebene Wert ist der zuerst von Babushkin et al.^[18] vorgeschlagene. Dieser Wert wurde später abgelehnt und – bis zur neuerlichen Überarbeitung der IR- und Raman-Spektren des Zeiseschen Salzes und seines deuterierten Analogen durch Hiraishi^[15] – eine Verschiebung der Wellenzahl um nur 140 cm^{-1} angenommen.

6. Olefine bewirken einen starken *trans*-Effekt, ableitbar aus dem Einfluß, den sie auf die Substitution von *trans*-ständigen Liganden ausüben^[19]. Wie erwähnt, sind viele der durch Röntgen-Strukturanalyse an Platin(II)-Olefin-Komplexen erhaltenen Daten von zweifelhafter Genauigkeit; aufgrund der zuverlässigeren Ergebnisse (vgl. Tabelle 2) sollte, wie den Bindungslängen zwischen Platin und dem Liganden in *trans*-Position zum Olefin entnommen werden kann, jedoch den Olefinen sowie auch den Acetylenen wenig oder keine *trans*-Wirkung zukommen.

2.2. Beschreibung der Bindung

Nimmt man wie in Abbildung 1 die x-, y- und z-Achse als gegeben an, so zieht die ursprüngliche MO-Theorie^[1, 2] für die Metall-Olefin-Bindung zwei Bindungsanteile in Betracht: eine σ (Olefin → Pt)-Bindung, gebildet durch Abgabe von Ladung aus dem besetzten π -Orbital des Olefins an das leere $5d_{z^2}$, $5d_{x^2-y^2}$, 6s 6p_z-Hybridorbital des Platins, und eine π (Pt → Olefin)-Bindung, die aus dem Rückfluß von Ladung aus dem $5d_{yz}$, 6p_y-Hybridorbital des Platins in das unbesetzte π^* -(antibindende)Orbital des Olefins resultiert. Dieses Bindungsschema verlangt eine senkrechte Koordination des Olefins an die quadratisch-planare Umgebung des Platins. Die Ergebnisse früher Röntgen-Strukturanalysen an Olefin-Komplexen schienen diese Forde-

rung zu stützen^[23]. Spätere, aus NMR-Spektren erhaltene Anhaltspunkte wiesen darauf hin, daß die Energieschwelle der ungehinderten Rotation des Olefins um die Platin-Olefin-Achse niedrig ist^[10-12]. Dies kann nun mit einer entweder vom $5d_{yz}$, 6p_y-Hybridorbital oder vom $5d_{xz}$ -Orbital des Platins ausgehenden π -Rückbindung in Einklang

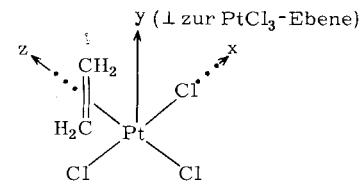


Abb. 1. Die bei der Besprechung der Platin(II)-Olefin-Komplexe verwendeten Achsen.

gebracht werden. (Das 6p_x-Orbital, das in der Bindung mit den *cis*-Chloro-Liganden beansprucht wird, steht dafür nicht zur Verfügung.) Da Berechnungen^[24] ergeben haben, daß eine ein unbesetztes p-Orbital einbeziehende $d\pi$ - $p\pi$ -Hybridisierung durch Erhöhung der Überlappungsstärke des Metall- $d\pi$ -Orbitals zu einer Verstärkung der Metall-Ligand- π -Bindung führen kann und daß es zum Wirksamwerden dieses Effekts nur der Zuführung eines kleinen Anteils an p-Charakter bedarf, ist eine geringere Überlappung des $p\pi^*$ -(antibindenden)Orbitals des Olefins mit dem $5d_{xz}$ -Orbital als mit dem $5d_{yz}$, 6p_y-Hybridorbital vorzusehen. Die Einbeziehung des $5d_{xz}$ -Orbitals entspricht nicht nur der beobachteten Rotation um die Metall-Olefin-Bindung, sondern erklärt auch, warum die senkrechte Anordnung der C=C-Doppelbindung (in Bezug auf die durch das Pt-Atom und die Cl-Atome festgelegte Ebene) die stabilste ist. Diese Überlegung wurde vor kurzem^[25, 26] auf semi-quantitativer Basis angestellt, indem die Gesamtenergie des Komplexes *trans*-[Pt(NH₃)Cl₂(C₂H₄)] als Funktion des Winkels zwischen der C=C-Doppelbindungsachse und der PtNCl₂-Ebene berechnet wurde. Die Rechnungen ergeben immer dann ein tiefes Energieminimum, wenn dieser Winkel 90° beträgt, d. h. dem für die Erzielung maximaler π -Rückbindung aus dem $5d_{yz}$, 6p_y-Orbital des Platins erforderlichen Wert entspricht. Ein flaches Energieminimum aber wird bei einem Winkel von 0° erhalten; dies entspricht dem Winkel, der für eine maximale π -Rückbindung aus dem $5d_{xz}$ -Orbital des Platins gegeben sein muß.

Nach neuesten MO-Berechnungen^[27, 28] kommt es zu keiner signifikanten Einbeziehung des Platin-6s-Orbitals in die Bindung. Das erforderte eine Modifizierung des leeren Acceptororbitals des Metalls von d^2sp in d^2p^2 .

Die vorstehend skizzierte MO-Behandlung des Problems deckt sich auch mit der geringen, aus röntgenographischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen gefolgerten Schwächung der olefinischen Doppelbindung bei der Koordination, da sich sowohl eine Abnahme der Elektronendichte im olefinischen (bindenden) π -Orbital als auch eine Zunahme im (antibindenden) π^* -Orbital in einer Schwächung der C=C-Doppelbindung bemerkbar machen wird. Der Bindungscharakter in Platin(II)-Acetylen-Komplexen ist formal der gleiche wie in Platin(II)-Olefin-Komplexen.

Die beiden senkrecht stehenden π -Orbitale des Acetylens beeinflussen sich gegenseitig und ergeben so eine zylindersymmetrische Bindung^[29], die in gleicher Weise wie bei den Platin(II)-Olefin-Komplexen beschrieben, eine Acetylen \rightarrow Platin- σ -Bindung ausbildet. Die Platin \rightarrow Acetylen- π -Bindung ist ebenfalls analog der entsprechenden Bindung in Olefin-Komplexen.

Wie bereits früher beschrieben^[14], kann der beträchtliche *trans*-Effekt der Olefine zwangsläufig durch obiges Bindungsschema im Sinne eines π -Bindungsmechanismus für den *trans*-Effekt erklärt werden^[30]. Der unwesentliche *trans*-Einfluß von Olefinen (wobei der *trans*-Einfluß definiert sei als die Tendenz eines Liganden, die zu ihm *trans*-orientierte Bindung zu schwächen^[31, 32]) leitet sich naturgemäß aus dem eben beschriebenen Bindungsschema ab. Liganden, die ihren *trans*-Effekt durch einen π -Acceptor-Mechanismus bewirken, werden nur dann eine Schwächung der *trans*-Bindung verursachen, wenn diese Bindung einen π -Anteil aufweist. Hat sie keinen (z. B. in Pt \rightarrow N) oder nur einen schwachen π -Bindungscharakter (wie in Pt \rightarrow Cl), wird diese Bindung nicht geschwächt, oder aber sogar verstärkt werden^[33].

Die bisher aufgeführten experimentellen Befunde werden üblicherweise zur Bekräftigung der MO-Bindungsbeschreibung herangezogen. Man sollte sich jedoch überlegen, inwieweit die MO-Behandlung der Bindung auch den folgenden Beobachtungen gerecht wird: 1. der Zurückdrängung von Substituenten aus der Ebene der Mehrfachbindung und vom Metall weg; 2. der Verschiebung der C=C-Valenzschwingungsfrequenz eines Olefins auf einen Wert, der zwischen dem für ein Olefin und dem für ein Alkan liegt; 3. der bei Koordination der Olefine erfolgenden Erniedrigung der *cis*- und *trans*-Proton-Proton-Kopplungskonstanten in den NMR-Spektren. Alle diese experimentellen Resultate dienen zur Befürwortung einer mehr oder weniger großen Änderung der sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome in freien Olefinen zugunsten einer sp^3 -Hybridisierung bei Anlagerung an ein Metall. Um sie mit der MO-Beschreibung erfassen zu können, ist zu überlegen, wie das Bindungsschema aussehen müßte, wenn die olefinischen Kohlenstoffatome vollständig umhybridisiert wären, d. h. sp^3 -Charakter besäßen. Das Olefin läge so als Dicarbanion vor, und das Pt-Atom hätte die formale Oxidationsstufe +4. Oberflächlich gesehen scheint diese Betrachtungsweise sehr vom σ -Bindung/ π -Rückbindungs-Schema abzuweichen. In Wirklichkeit aber verschmelzen beide Näherungen. Abbildung 2 macht dies deutlich; sie zeigt den Einfluß einer Veränderung des relativen Werts der σ - und π -Bindungsanteile der Metall-Olefin-Bindung auf die Elektronendichtevertteilung im Bereich zwischen dem Metall und dem Olefin. Die beiden Extreme (a) und (c) sind durch die Verschiebung der Elektronendichte aus dem

Inneren des Pt $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ -Dreiecks (wo sie für sp^2 -hybridisierte, starke σ -Abgabe und schwache π -Aufnahme von Elektronen zeigende C-Atome anzunehmen ist) an dessen Kanten (Lokalisierung für sp^3 -hybridisierte C-Atome) gegeben. Ein Kohlenstoff-Hybridisierungsschema für einen Zustand zwischen sp^2 und sp^3 ergäbe eine Elektronendichtevertteilung genau zwischen den beiden Extremfällen. Diese stimmt mit dem eines sp^2 -Hybridisierungsschemas überein, in dem

der π -Rückfluß von Ladung (von Platin zum Olefin) ebenso von Bedeutung, oder sogar noch wichtiger ist als die σ -Elektronenabgabe vom Olefin zum Platin. Es gibt Hinweise dafür, wie etwa aus Untersuchungen der Stabilitätskonstanten von Platin(II)-Olefin-Komplexen^[34], daß für die Bildung einer stabilen Platin(II)-Olefin-Bindung der π -Rückfluß von Ladung, d. h. die in Abbildung 2b gegebene Situation, wichtiger ist als die σ -Abgabe von Elektronen.

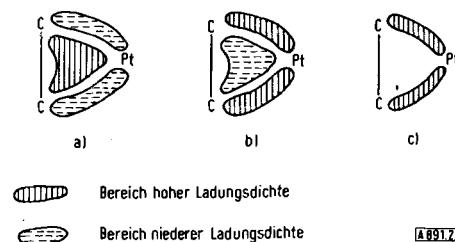


Abb. 2. Einfluß der Veränderung des relativen Werts der σ - und π -Bindungsanteile der Platin(II)-Olefin-Bindung auf die Ladungsdichte zwischen dem Olefin und dem Platin.

a) sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome mit starkem σ (Olefin \rightarrow Pt)- und schwachem π (Pt \rightarrow Olefin)-Bindungsanteil in der Platin-Olefin-Bindung.
 b) sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome mit schwachem σ - und starkem π -Bindungsanteil in der Platin-Olefin-Bindung.
 c) sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome.

Eine Elektronendichtevertteilung wie die in Abbildung 2b gezeigte kann mit den erniedrigten Proton-Proton-Kopplungskonstanten in den NMR-Spektren koordinierter Olefine – die als Argument für einen gewissen Grad von sp^3 -Hybridisierung der olefinischen C-Atome gewertet wurden – in Übereinstimmung gebracht werden^[12, 14]. Das Bindungsschema von Abbildung 2b gibt auch eine Erklärung dafür, warum die Substituenten R (R = H oder eine größere Gruppe) an der Mehrfachbindung aus der Ebene dieser Bindung und vom Metall weggedrängt werden. Da die Elektronendichte beim Übergang von der in Abbildung 2a wiedergegebenen Bindungssituation zu der in 2b mehr in Richtung der C–R-Bindung hin verschoben wird, erfolgt eine Zurückdrängung der C–R-Bindung durch Abstoßung der Bindungspaare und somit auch eine Abstoßung zwischen R und dem Metall^[35]. Aus der semiquantitativen Prüfung dieser rein qualitativen Erörterung unter Verwendung der CNDO-MO-Theorie (Complete Neglect of Differential Overlap Molecular Orbital Theory) ergab sich für Acetylene, daß eine Erhöhung der Elektronendichte im π^* - (antibindenden) Orbital der Mehrfachbindung entweder eine *cis*- oder eine *trans*-Auslenkung der Substituenten verursachen muß. Die Bevorzugung der *cis*-Auslenkung ist sowohl durch die nicht-bindungsbedingten Wechselwirkungen zwischen den Substituenten und dem zentralen Metallatom gegeben als auch durch die Tatsache, daß sie den s-Orbitalen des Acetylens die Einnahme der korrekten Symmetrie ermöglicht, um zur Bindung beitragen zu können^[36]. Andere, in Bezug auf das Ergebnis gleichwertige Erklärungen für die *cis*-Verbiegung der Substituenten ziehen einen angeregten Zustand des koordinierten Olefins oder Acetylens in Betracht^[37, 38]. Über die Beschreibung dieser Anregungszustände besteht jedoch keine Übereinstimmung^[37–39].

2.3. Zusammenfassung

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die MO-Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Platin(II)-Olefin- und -Acetylen-Komplexen durch das σ -Bindung/ π -Rückbindungs-Schema alle bisher bekannten Eigenschaften dieser Komplexe zu erklären vermag. So ist es nicht notwendig, eine Hybridisierungsänderung der olefinischen C-Atome von sp^2 nach sp^3 anzunehmen. Die gleiche Wirkung kann auch durch eine Veränderung des relativen Betrags der σ - und π -Bindungsanteile der Metall-Olefin-Bindung erreicht werden.

3. Platin(0)-Olefin- und -Acetylen-Komplexe

3.1. Experimentelle Beobachtungen

Die mit einer befriedigenden Beschreibung der Bindung in Olefin- und Acetylen-Komplexen von Platin(0), Palladium(0) und Nickel(0) in Übereinstimmung zu bringenden wichtigeren experimentellen Befunde sind:

1. Die Mehrfachbindung wird durch Koordination geschwächt und gestreckt. Dies geht aus den röntgenographisch bestimmten Bindungslängen koordinierter Olefine und Acetylene hervor sowie aus der Erniedrigung der $C\equiv C$ -Valenzschwingungsfrequenz von Acetylenen um ca. 500 cm^{-1} bei Anlagerung an das Metall^[47].

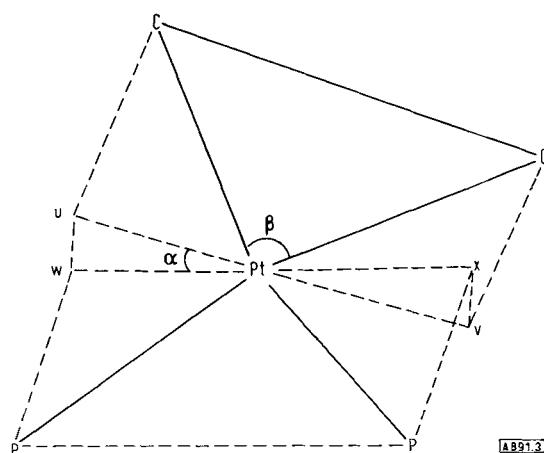
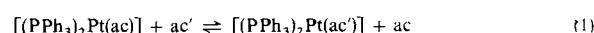


Abb. 3. Struktur der Platin(0)-Olefin- und -Acetylen-Komplexe. Die durch die Punkte u, v, w und x sowie das Pt-Atom gelegte Ebene steht senkrecht auf den PtCC- und PtPP-Ebenen.

2. Röntgen-Strukturanalysen zeigen, daß die Achse der Mehrfachbindung nahe an der von Platin und den restlichen Liganden gebildeten Ebene liegt. Für den Verdrehungswinkel α werden Werte zwischen 8 und 14° angegeben (Abb. 3 und Tabelle 3). Der Winkel β (am Platin) gegenüber der Mehrfachbindung beträgt ca. 40° (Tabelle 3).

3. Die Substituenten an der Mehrfachbindung sind, wie sich aus röntgenographischen Untersuchungen ergab, aus der Ebene der Mehrfachbindung und vom Pt-Atom weg verdrängt (Tabelle 3).

4. Olefine und Acetylene mit direkt an der Mehrfachbindung gebundenen stark elektronenziehenden Substituenten bilden stabilere Komplexe als die mit Substituenten weniger stark ausgeprägten elektronenziehenden Charakters. Das kommt nicht nur in der Abnahme der thermischen Stabilität des Komplexes $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{R}_2\text{C}\equiv\text{CR}_2)]$ bei Variation von R [Zersetzungspunkte (°C): CN(268–270)^[48] > F(218–220)^[49] > H (122–125)^[50]] zum Ausdruck, sondern geht auch aus den Untersuchungen des Gleichgewichts (1) hervor, die ergeben, daß bevorzugt derjenige Platin(0)-Komplex gebildet wird, der das Acetylen mit den stärksten elektronenziehenden Substituenten enthält (ac und ac' seien substituierte Acetylene)^[51, 52].



5. Die zwischen 122–125°C für den Äthylen-Komplex und 268–270°C für den Tetracyanäthylen(TCNE)-Komplex^[53] liegenden Schmelzpunkte (Zers.) der Komplexe $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{olefin})]$ sind relativ hoch und zeigen deren beträchtliche thermische Stabilität.

6. Die Beobachtung zweier Methyl-Phosphor-Kopplungskonstanten im NMR-Spektrum von $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{PhC}\equiv\text{CCH}_3)]$ ^[54] sowie die Tatsache, daß die beiden Phosphoratome in $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CF}_2\equiv\text{CFX})]$ ^[55] (mit X = Cl oder CF_3) verschieden sind, kann als Beweis für eine – verglichen mit der NMR-Zeitskala – langsame (d. h. langsamer als 1.2 s^{-1}) Rotation des Olefins oder Acetylen um die Platin(0)-Olefin- oder -Acetylen-Bindung angesehen werden. Weitere, an ähnlichen Komplexen durch Kernresonanzmessungen erhaltene Ergebnisse stützen diese Beobachtungen^[56, 57].

7. Die geminale Fluor-Fluor-Kopplungskonstante im NMR-Spektrum von $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CF}_3-\text{CF}\equiv\text{CF}_2)]$ ist von der gleichen Größenordnung wie bei einem gesättigten Fluorkohlenwasserstoff, woraus auf eine sp^3 -Hybridisierung der „olefinischen“ C-Atome geschlossen werden kann^[49].

Tabelle 3. Ergebnisse von Röntgen-Strukturuntersuchungen an Platin(0)-Komplexen.

Komplex	C=C- oder $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslänge [Å] koord. frei	α [a]	Winkel [°] β [a] γ [b]	Lit.
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{TCNE})]$ [c]	1.49	1.34	8.3 41.5 32.5	[40, 41]
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ [d]	1.46	1.33	12 42	[42]
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN})]$	1.40	1.19	8 39 40	[43] [44]
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]$	1.32	1.19	14 44.4 28.4	[44] [45]
$[(t\text{-BuNC})_2\text{Ni}(\text{TCNE})]$ [c]	1.48	1.34	23.9	

[a] Zur Definition von α und β vgl. Abb. 1.

[b] γ = Winkel, um den die Substituenten aus der Ebene der Mehrfachbindung und vom Pt-Atom weggebogen sind.

[c] TCNE = Tetracyanäthylen.

[d] Isomorph mit der analogen Platin(0)-Verbindung [46].

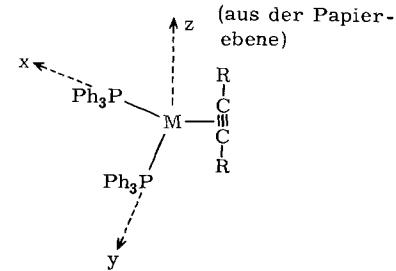
3.2. MO-Behandlung der Bindung

Die Beobachtungen, daß erstens Olefine und Acetylene mit direkt an der Mehrfachbindung gebundenen stark elektronenziehenden Substituenten stabilere Komplexe ergeben als solche mit Substituenten weniger elektrophilen Charakters und zweitens, daß die als sehr gute π -Acceptor-Liganden, aber schlechte σ -Donoren bekannten percyansubstituierten Olefine stabile Komplexe mit Platin(0) bilden, lassen – für den Fall, daß das Bindungsverhältnis in den Platin(0)-Olefin-Komplexen im Sinne des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells^[1, 2] beschrieben wird – eine recht starke π -Bindung (von Pt^0 zum ungesättigten Liganden) erwarten. Die σ -Bindung (vom ungesättigten Liganden zu Pt^0) würde dagegen nicht bestehen. Dies führte zu einer beträchtlichen Erhöhung der Elektronendichte in den $\text{p}\pi^*$ -(antibindenden)Orbitalen der Olefine oder Acetylene, was die beobachtete Schwächung und Streckung der Mehrfachbindung zur Folge hätte (vgl. Abschnitt 3.1). Weiterhin ergaben MO-Berechnungen, daß ein Zuwachs an Elektronendichte im $\text{p}\pi^*$ -Orbital von TCNE auch die Bindungsordnung der C—CN-Bindung erhöht^[58]. Die Verkürzung der C—CN-Bindung von 1.449 Å in freiem TCNE^[59] auf 1.41 ± 0.04 Å in an Platin(0) koordiniertem Zustand^[40, 41] ist somit vereinbar mit dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell. Ebenfalls kann die Beobachtung, daß die an der Mehrfachbindung gebundenen Substituenten aus der Ebene dieser Bindung und vom Pt-Atom weg gebogen werden, als Zeichen einer beträchtlichen Elektronendichte in den $\text{p}\pi^*$ -(antibindenden)Orbitalen der Liganden (wie bereits im Zusammenhang mit den Platin(II)-Komplexen diskutiert) angesehen werden.

Tabelle 4. Für die Bindung beanspruchte Orbitale in Metall(0)-Olefin- und -Acetylen-Komplexen.

einer tetraedrischen Anordnung kein Unterschied. Um ein Minimum an Abstoßungsenergie zwischen den Bindungspaaren zu erreichen, werden sich die Liganden so im Raum orientieren, daß sie möglichst weit von einander entfernt sind, d. h. sich in tetraedrischer Anordnung befinden^[35]. Platin(0)-Komplexe wie $[(\text{PPh}_3)_3\text{Pt}(\text{CO})]$ ^[60, 61] und $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_4]$ ^[62], sind daher tetraedrisch gebaut. In einem Olefin- oder Acetylen-Komplex mit großem π -Elektronenrückfluß vom Metall zum Olefin und einem geringen σ -Elektronenfluß vom Olefin zum Metall wird das Pt-Atom von etwas weniger als zehn d-Elektronen umgeben sein. Dies wird zu einer Jahn-Teller-Verzerrung führen und zu einer Abflachung des Tetraeders. Damit wird, verglichen mit dem Energiezustand in einer nicht-verzerrten tetraedrischen Anordnung, die Energie eines der teilweise unbesetzt bleibenden t_{2g} -Orbitale erhöht, während sie von zweien der besetzten t_{2g} -Orbitale erniedrigt wird^[63].

Die Tatsache, daß die geminale Fluor-Fluor-Kopplungskonstante im NMR-Spektrum von $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2)]$ von der gleichen Größenordnung ist wie in einem gesättigten Fluorkohlenwasserstoff, kann – wie bei den Platin(II)-Komplexen – anhand des MO-Modells interpretiert werden (vgl. Abb. 2 und die sich darauf beziehende Diskussion). Das Fehlen von freier Rotation des Olefins oder Acetylen um die Platin(0)-Olefin- oder -Acetylen-Bindung hat seine Ursache in der Beanspruchung der $6p_z$ - und $5d_{z^2}$ -Orbitale des Platins durch die Rückbindung zu den Triphenylphosphan-Liganden. Sie sind so nur beschränkt für die Rückbindung zum ungesättigten Liganden verfügbar. Die abgeflachte tetraedrische Struktur, in der der Elektronenrückfluß vom $d_{x^2-y^2}$ -Orbital aus erfolgt^[27, 28], ist daher beträchtlich stabiler als irgendeine andere Anordnung, wo-



Bindungstyp	Beanspruchte Orbitale in Olefin-Komplexen	Beanspruchte Orbitale in Acetylen-Komplexen
σ -Elektronenfluß zum Metall	Vom π -Orbital des Olefins zum dp^2 ($\text{d}_{xy} + \text{p}_x + \text{p}_y$)-Hybridorbital des Metalls	1. Vom π_{xy} -Orbital des Acetylens zum dp^2 ($\text{d}_{xy} + \text{p}_x + \text{p}_y$)-Hybridorbital des Metalls 2. Vom π_z -Orbital des Acetylens zum d^2 ($\text{d}_{xz} + \text{d}_{yz}$)-Hybridorbital des Metalls
π -Elektronenrückfluß vom Metall	Vom $\text{d}_{x^2-y^2}$ -Orbital des Metalls zum π^* -(antibindenden)Orbital des Olefins	1. Vom $\text{d}_{x^2-y^2}$ -Orbital des Metalls zum π_{xy} -(antibindenden)Orbital des Acetylens 2. Vom d^2 ($\text{d}_{xz} + \text{d}_{yz}$)-Hybridorbital des Metalls zum π_z -(antibindenden)Orbital des Acetylens

Die nahezu planare Struktur der Platin(0)- und Nickel(0)-Olefin- und -Acetylen-Komplexe (vgl. Tabelle 3 und Abb. 3), die im Gegensatz steht zu der (in bezug auf die quadratisch-planare Anordnung um das Pt-Atom) senkrechten Position der Mehrfachbindung in Komplexen der zweiwertigen Metalle, ist leicht mit Hilfe der MO-Behandlung zu erklären. Für ein d^{10} -Atom besteht zwischen den Ligandenfeldstabilisierungsenergien einer quadratisch-planaren und

durch das Aufkommen einer freien Rotation um die Platin(0)-Olefin- oder -Acetylen-Bindung verhindert wird. Diese Erörterung wurde kürzlich^[25, 26] auf semiquantitativer Basis geführt. Die Berechnung der Gesamtenergie der Komplexe $[(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3)]$ und $[(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ als Funktion des durch die Achse der Mehrfachbindung und der PtP_2 -Ebene gegebenen Winkels ergab nur dann ein Energieminimum, wenn die Mehrfach-

bindung in die PtP₂-Ebene zu liegen kommt. Die Vorhersage eines Energieminimums für den Fall, daß der Winkel $\alpha = 0^\circ$, ist aber wahrscheinlich eher ein Zeichen für die Ungenauigkeit der Berechnungen als ein Hinweis auf die Bedeutung von Kristallpackungs-Effekten im festen Zustand. Die Kristallpackungs-Effekte würden sich nämlich in der Reihe der in Tabelle 3 aufgeführten Komplexe merklich voneinander unterscheiden. Die Komplexe zeigen aber mit Ausnahme von $[(t\text{-BuNC})_2\text{Ni}(\text{TCNE})]$ eine bemerkenswerte Konstanz des Winkels α .

Die obige Folgerung, wonach die Stärke einer Metall(0)-Olefin- oder -Acetylen-Wechselwirkung sehr von der Größe der π -Rückbindung vom Metall abhängt, konnte kürzlich durch MO-Berechnungen bekräftigt werden^[27, 28]. Diese weisen auch darauf hin, daß eine nur sehr unbedeutende Einbeziehung der Metall-s-Orbitale in die Bindung vorliegt. Das Bindungsschema der Tabelle 4 wurde erhalten, als ein damit übereinstimmendes neues Bindungsmodell unter Heranziehung der Gruppentheorie entwickelt wurde.

3.3. VB-Behandlung der Bindung

Die Beschreibung der Bindung nach dem Valenzstruktur-Verfahren nimmt an, daß das Olefin oder Acetylen als – zwei σ -Bindungen zum Platin (der Oxidationsstufe + 2) ausbildendes – Dicarbanion vorliegt. Diese Auffassung ist zwanglos mit folgenden experimentellen Befunden vereinbar:

1. Durch Koordination der Mehrfachbindung werden die an ihr gebundenen Substituenten vom Platinatom weggebogen. Dies wäre die direkte Folge einer für die Ausbildung von zwei Pt—C- σ -Bindungen erforderlichen Umhybridisierung der C-Atome von sp^n nach sp^{n+1} ($n=1$ für Acetylene und $n=2$ für Olefine). Wenn jedoch die C-Atome

im Olefin bei dessen Koordination eine Veränderung der Hybridisierung von sp^2 nach sp^3 erfahren, so müßte der Winkel y (in Tabelle 3) $54^\circ 44'$ betragen. Da jedoch die beobachteten Werte für diesen Winkel (Tabelle 3) wesentlich kleiner sind, ist eine Argumentation zugunsten einer sp^3 -Hybridisierung – vor allem im Hinblick auf die zwanglose Deutung der experimentellen Werte für y durch die MO-Theorie – nicht vertretbar.

2. Die Größenordnung der Fluor-Fluor-Kopplungskonstanten im NMR-Spektrum von $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2)]$ und in einem gesättigten Fluorkohlenwasserstoff ist etwa gleich. Danach könnte eine sp^3 -Hybridisierung der „olefinischen“ C-Atome und somit eine Platin-Kohlenstoff- σ -Bindung vorliegen^[49].

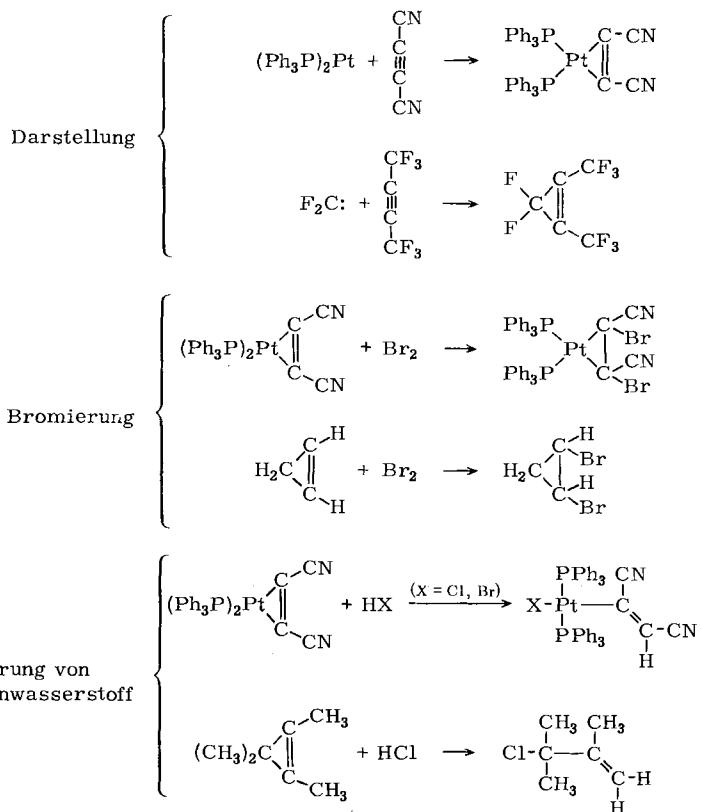
3. Es findet sich keine ungehinderte Rotation des Olefins oder Acetylen um die Metall-Olefin- oder -Acetylen-Bindung.

4. Die VB-Behandlung erweist sich als brauchbar für die Betrachtung von Analogien zwischen den Acetylen-Komplexen und den Cyclopropenen, wie sie in den folgenden Beispielen für die Darstellung, die Bromierung und die Anlagerung von Halogenwasserstoff gezeigt werden^[64].

Während die VB-Konzeption eine verwendbare Betrachtungsweise für diese Reaktionen liefert, sind die Mechanismen der Bromierung und der Halogenwasserstoff-Addition noch zu wenig geklärt um sagen zu können, inwieweit die strukturellen und mechanistischen Folgerungen der VB-Formulierung zwingend sind.

Trotz der genannten offensichtlichen Erfolge hat die VB-Beschreibung enorme Schwierigkeiten, andere Beobachtungen erklären zu können:

1. Gewöhnlich beträgt der Winkel α (Abb. 3) zwischen 8 und 14° . Um diesem Wert gerecht zu werden, hat man für



die ekliptische Stellung der Substituenten an der Mehrfachbindung eine genügend hohe Instabilität anzunehmen, um die sp^3 -Hybridorbitale in die gestaffelte Stellung zu verdrehen^[65]. Dies erscheint jedoch – wegen der genügend großen Abstände der Substituenten voneinander – unwahrscheinlich. Die Hypothese, daß die Werte für α durch eine Kombination von Verdrehung und Umhybridisierung der Kohlenstoffatome der Mehrfachbindung zustande kämen^[66], war, da die tatsächliche Verdrehung selbst im Komplex $[(t\text{-BuNC})_2\text{Ni}(\text{TCNE})]$, für den der bisher höchste Wert für α gefunden wurde, sehr klein ist, unlängst der Kritik ausgesetzt^[45].

2. Die beobachteten kleinen Werte für den C-Pt-C-Winkel (Winkel β in Abb. 3) sowie die Werte von etwa 70° , gefunden für den Winkel C-C-Pt, sind im Widerspruch mit einem, für die Ausbildung einer starken σ -Bindung erforderlichen optimalen C-C-Pt-Winkel von $109^\circ 28'$ und geben zur Vermutung Anlaß, daß der dreigliedrige $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{C}$ -Ring sehr ge-

spannt sein müßte. Da jedoch die Schmelzpunkte der Komplexe vom Typ $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{olefin})]$ zwischen $122\text{--}125^\circ\text{C}$ (für den Äthylen-Komplex) und $268\text{--}270^\circ\text{C}$ (für den TCNE-Komplex)^[53] variieren, scheint die Ringspannung nicht so groß zu sein, wie die kleinen Werte der Winkel vermuten lassen.

3.4. Zusammenfassung

Die MO- und die VB-Beschreibung der Bindung in Metall(0)-Komplexen sind insofern gleichwertig, als beide für das Pt-Atom weniger als zehn 5d-Elektronen (d. h. eine positive Oxidationszahl) und für den ungesättigten Liganden eine höhere Elektronendichte im koordinierten als im freien Zustand vorhersagen. Außerdem nehmen beide Theorien für den Hauptteil der Elektronendichte der Platin-Olefin- oder -Acetylen-Bindung eher eine Lokalisierung entlang den Kanten des $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{C}$ -Dreiecks als in dessen Zentrum an (vgl. Abb. 2c).

Tabelle 5. Strukturelle Daten von quadratisch-planaren [a] Rhodium(0)-Olefin-Komplexen.

Komplex	Struktur	Länge der Mehrfachbindung [Å] koord. frei	Winkel zwischen C=C-Achse und „Liganden-Quadrat“ [°]	Lit.
$[\text{RhJ}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_4)]$	Ein Rhodium(0)-Komplex mit einem Rh-Atom, das von zwei Phosphoratomen (PPh3) und einem Propen-Molekül (C3H4) koordiniert ist. Die C=C-Doppelbindung des Propens ist horizontal ausgerichtet. Die Phosphoratome sind in einem Winkel von ca. 90° zur C=C-Doppelbindung positioniert.	1.35	1.31 [b]	76
$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{F}_4)]$	Ein Rhodium(0)-Komplex mit einem Rh-Atom, das von zwei Phosphoratomen (PPh3) und einem Tetrafluorethyl-Molekül (C2F4) koordiniert ist. Die C=C-Doppelbindung des Tetrafluorethyls ist horizontal ausgerichtet. Die Phosphoratome sind in einem Winkel von ca. 90° zur C=C-Doppelbindung positioniert.	1.41	1.31 [c]	ungefähr senkrecht

[a] $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{F}_4)]$: wesentliche Verzerrung der quadratisch-planaren in eine tetraedrische Anordnung.

[b] Lit. [69].

[c] Lit. [70].

Tabelle 6. Strukturelle Daten trigonal-bipyramidaler Iridium(0)- und Eisen(0)-Olefin-Komplexe.

Komplex	Struktur	Länge der Mehrfachbindung [Å] koord. frei	γ [a] [°]	Lit.
$[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{FUMN})]$ [b]	Ein Iridium(0)-Komplex mit einem Ir-Atom, das von einem Wasserstoffatom (H), einem CO-Molekül und zwei Phosphoratomen (PPh3) koordiniert ist. Ein FUMN-Molekül (Fumarsäuredinitril) ist ebenfalls koordiniert. Die C=C-Doppelbindung des FUMN ist horizontal ausgerichtet.	1.43	—	[71]
$[\text{IrBr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{TCNE})]$ [c]	Ein Iridium(0)-Komplex mit einem Ir-Atom, das von einem Bromatom (Br), einem CO-Molekül und zwei Phosphoratomen (PPh3) koordiniert ist. Ein TCNE-Molekül (Tetracyanäthylen) ist ebenfalls koordiniert. Die C=C-Doppelbindung des TCNE ist horizontal ausgerichtet.	1.51	1.34	35
$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]$	Ein Eisen(0)-Komplex mit einem Fe-Atom, das von vier CO-Molekülen koordiniert ist. Ein C4H4O4-Molekül (C4H4O4) ist ebenfalls koordiniert. Die C=C-Doppelbindung des C4H4O4 ist horizontal ausgerichtet.	1.42 1.40 1.30 1.40	(racem. Isomer) drei kristallogr. unabhängige, op- tisch aktive Isomere	1.35 [d] 1.35 [d] 1.35 [d] 1.35 [d]
$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})]$	Ein Eisen(0)-Komplex mit einem Fe-Atom, das von vier CO-Molekülen koordiniert ist. Ein C3H3N-Molekül (Acetylen) ist ebenfalls koordiniert. Die C=C-Doppelbindung des Acetylen ist horizontal ausgerichtet.	1.40	1.34	—

[a] γ = Winkel, um den die Substituenten aus der Ebene der Doppelbindung gebogen sind.

[b] FUMN = Fumarsäuredinitril.

[c] TCNE = Tetracyanäthylen.

[d] Lit. [75].

Die MO-Beschreibung bietet jedoch gegenüber der VB-Beschreibung zwei bedeutende Vorteile: Sie vermag, im Gegensatz zur letzteren, leicht alle die bisher an diesen Komplexen beobachteten experimentellen Resultate zu erklären und sie erlaubt außerdem durch ihre – in Bezug auf Veränderungen der relativen Größe der σ - und π -Anteile der Metall-Olefin-Bindung – großen Anpassungsfähigkeit die Anwendung der fast identischen Bindungsbeschreibung auf die Komplexe einer ganzen Reihe von Metallen.

4. Olefin- und Acetylen-Komplexe anderer Metalle

In diesem Abschnitt werden die physikalischen Eigenchaften von Olefin- und Acetylen-Komplexen der Übergangsmetalle mit Ausnahme von Nickel, Palladium und Platin behandelt. Es fällt sofort auf, daß diese Komplexe – im Vergleich zu den Komplexen der letzten drei Metalle – nur sehr wenig untersucht wurden.

4.1. Röntgen-Strukturuntersuchungen

Die strukturellen, röntgenographisch ermittelten und in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellten Daten sind im Hinblick auf ihre Auswirkung auf das Bindungsschema ähnlich den Daten der Tabellen 1 und 3. In allen diesen Komplexen nimmt der C–C-Mehrfachbindungsabstand durch Koordination zu. Die Substituenten an der Mehrfachbindung waren in allen beobachtbaren Fällen aus der Ebene der Bindung und vom Metall weggebogen. In den quadratisch-planaren Rhodium(I)-Komplexen der Tabelle 5 steht, wie in den quadratisch-planaren Platin(II)-Komplexen der Tabelle 1, die Achse des Olefins ungefähr senkrecht zur Liganden-Ebene, während in den trigonal-bipyramidalen Komplexen der Tabelle 6 die Olefine völlig oder doch nahezu in der trigonalen Ebene liegen. Diese Anordnung ist vergleichbar mit der in Metall(0)-Komplexen der Tabelle 3.

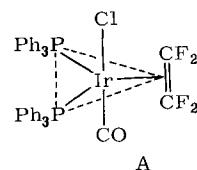
Die bisherigen Untersuchungen ergaben keine Informationen, die nicht mit der für die Komplexe des null- und zweiwertigen Platins aufgestellten MO-Beschreibung der Bindung in Übereinstimmung gebracht werden könnten.

4.2. NMR-Untersuchungen

Die Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ kann am besten unter Annahme freier, eine Energieschwelle von etwa 6 kcal/mol^[76] besitzender Rotation um die Rhodium-Äthylen- σ -Bindungsachse verstanden werden. Die Erklärung dafür ist die gleiche wie für die bereits behandelte Rotation von Olefinen um die Metall-Olefin-Bindung in Platin(II)-Olefin-Komplexen und bringt so keine neuen, zusätzlichen Fakten, die nicht durch das MO-Bindungsschema erfaßt werden könnten.

Eine Analyse der ^{19}F -NMR-Spektren von Fluorolefin-Komplexen des Rhodium(I), Iridium(I) und Nickel(0) ergab

deren Einteilung in zwei Klassen^[77]. In der ersten, verkörpert durch die Komplexe $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{C}_2\text{F}_4)]$ und $[\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{C}_2\text{F}_4)]$, absorbieren alle Fluoratome im gleichen Bereich – ein Hinweis auf das Vorliegen einer quadratisch-planaren Struktur mit freier Rotation um die Metall-Tetrafluoräthylen-Bindung. Die Struktur ist analog der für Platin(II)-Komplexe gefundenen. Für die zweite Klasse sind die Komplexe $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{NC})(\text{C}_2\text{F}_4)]$ und $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{F}_4)]$ typisch. An ihnen sind zwei Fluorresonanzen zu beobachten. Es liegen demnach zwei Gruppen von Fluoratomen in chemisch nicht gleichwertiger Umgebung vor. In Anlehnung an die Struktur des Komplexes $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{TCNE})]$ kann die Struktur des Iridium(I)-Komplexes als wahrscheinlich trigonal-bipyramidal angenommen werden:



Für den Fall, daß das Tetrafluoräthylen-Molekül in der trigonalen Ebene liegt und nicht um die Iridium(I)-Tetrafluoräthylen-Achse rotiert, sind zwei ^{19}F -NMR-Signale zu erwarten. Die Struktur ist, wie bereits im Abschnitt 4.1 ausgeführt, gleich der von Platin(0)-Komplexen. Die ^{19}F -NMR-Ergebnisse erhärten die aus den Röntgen-Strukturanalysen gezogene Folgerung einer Aufteilung der Olefin-Komplexe in zwei Klassen, die in Struktur und Bindung formal identisch mit den quadratisch-planaren Platin(II)- oder den Platin(0)-Komplexen sind.

4.3. IR-Untersuchungen

Die IR-Spektren der Olefin-Komplexe zeigen eine Abnahme der Frequenz der Doppelbindungsvalenzschwingung in den Olefinen bei deren Koordination. Wie erwähnt, gibt die absolute Größe der Werte (Tabelle 7) wegen der Kopplung der CH_2 -Deformationsschwingung mit der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung zu einem Zweifel Anlaß. Jedoch ist, übereinstimmend mit den Vorhersagen des MO-Bindungsschemas, die Abnahme der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsfrequenz bei Koordination des Olefins als gesichert anzusehen.

Bei Anlagerung eines Olefins an $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ erhöht sich die Frequenz der CO-Valenzschwingung des koordinierten Kohlenmonoxids^[86]. Diese Erhöhung erreicht ein Maximum bei Olefinen mit schwachen σ -Donor-, aber hohen π -Acceptor-Kapazitäten (vgl. Tabelle 8).

Das Ansteigen der CO-Valenzschwingungsfrequenz in einem Metall-Carbonyl-Komplex ist ein Hinweis auf eine Verminderung des π -Ladungsrückflusses vom Metall zum Kohlenmonoxid. Die Oxidation eines Metalls geht mit einer derartigen Verminderung einher. So beträgt z. B. beim Iridium(I)-Komplex $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ der Wert für ν_{CO} 1966 cm^{-1} , während er beim Iridium(III)-Komplex $[\text{IrCl}_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ zu 2080 cm^{-1} gefunden wird. Eine Zusammenstellung von Komplexen, wie etwa die in Ta-

Tabelle 7. C=C-Valenzschwingungsfrequenz in Metall-Äthylen-Komplexen.

Metall	Komplex	$\nu_{C=C}$ [cm ⁻¹]	Lit.
—	C ₂ H ₄	1623	[78]
Mo	[(π -C ₅ H ₅)Mo(CO) ₃ (C ₂ H ₄)]	1511	[79]
W	[(π -C ₅ H ₅)W(CO) ₃ (C ₂ H ₄)]	1510	[79]
Mn	[Mn(CO) ₅ (C ₂ H ₄)] [⊕]	1541	[80]
	[(π -C ₅ H ₅)Mn(CO) ₂ (C ₂ H ₄)]	1508	[81]
Re	cis-[Re(CO) ₄ (C ₂ H ₄) ₂] [⊕]	1539	[80]
Fe	[Fe(CO) ₄ (C ₂ H ₄)]	1511	[82]
	[(π -C ₅ H ₅)Fe(CO) ₂ (C ₂ H ₄)] [⊕]	1527	[79]
Rh	[Rh(C ₂ H ₄)Cl] ₂	1520	[83]
	[(π -C ₅ H ₅)Rh(C ₂ H ₄) ₂]	1493	[76]
	[Rh(C ₂ H ₄) ₂ (acac)] [a]	1524	[76]
Pd	[Pd(C ₂ H ₄)Cl ₂] ₂	1527	[84]
Pt	[Pt(C ₂ H ₄)Cl ₂] ₂	1516	[84]
		1239	[15]
		1526	[84]
		1243	[15]
Ag	[Ag(C ₂ H ₄)] [⊕]	1583	[85]

[a] acac = Acetylacetonat = 2,4-Pentandion.

belle 8, beweist die Vorteile, die die MO-Näherung dank ihrer Anwendungsbreite und Flexibilität für die Beschreibung der Metall-Olefin-Bindung besitzt. Aus Tabelle 8 ist – von oben nach unten – ein Anstieg des relativen Werts des π - und ein Absinken des σ -Bindungsanteils der Metall-Olefin-Bindung zu ersehen. Dies führt nun zum Übergang

Tabelle 8. Frequenzen der CO-Valenzschwingung in Iridium-Komplexen (nach [86–88]).

Komplex	Oxidationsstufe	ν_{CO} [cm ⁻¹]
[IrCl(CO)(PPh ₃) ₂]	Ir ^I	1955
[IrCl(CO)(PPh ₃) ₂ (CH ₂ =CHCN)]		2017
[IrCl(CO)(PPh ₃) ₂ (NCC≡CCN)]		2018
[IrCl(CO)(PPh ₃) ₂ (CC≡CCF ₃)]		2025
[IrCl(CO)(PPh ₃) ₂ (NCCH=CHCN)]		2029
[IrCl(CO)(PPh ₃) ₂ (F ₂ C=CF ₂)]		2040
[IrCl(CO)(PPh ₃) ₂ (TCNE)]		2060
[IrCl ₃ (CO)(PPh ₃) ₂]	Ir ^{III}	2080
[IrI(CO)(PPh ₃) ₂ (C ₂ H ₄)]		1937
[IrJ(CO)(PPh ₃) ₂ (CH ₂ =CHCN)]		1952
[IrJ(CO)(PPh ₃) ₂]	Ir ^I	1958
[IrJ(CO)(PPh ₃) ₂ (NCC≡CHCN)]		2020
[IrJ(CO)(PPh ₃) ₂ (F ₂ C=CF ₂)]		2040
[IrJ(CO)(PPh ₃) ₂ (TCNE)]		2045
[IrJCl ₂ (CO)(PPh ₃) ₂]	Ir ^{III}	2074

von Iridium(I) nach Iridium(III). Die Stärke der MO-Näherung liegt in der relativen Nichtberücksichtigung der Oxidationsstufe des Metalls. Im Gegensatz dazu zeichnet die VB-Näherung nur das Bild der beiden extremen, gegensätzlichen Formulierungen der Abbildung 4 und zieht dann Resonanz zwischen nicht-gleichen Anteilen dieser beiden Formen in Betracht.



Abb. 4. Extreme VB-Formulierungen für Iridium-Olefin-Komplexe.

4.4. Zusammenfassung

Die erörterten Eigenschaften der Metall-Olefin- und -Acetylen-Komplexe empfehlen die Aufteilung der Komplexe in zwei Klassen, S und T^[*].

Die Klasse der S-Komplexe ist in ihren Eigenschaften und der Art der Bindung formal den in Abschnitt 2 dieses Beitrags beschriebenen quadratisch-planaren Platin(II)-Komplexen zu vergleichen. Die Eigenschaften der Komplexe werden durch Liganden, die oberhalb und unterhalb der quadratischen Koordinationsebene angeordnet sind, nicht verändert. So zeigt z. B. das ¹H-NMR-Spektrum des oktaedrisch gebauten Komplexes *cis*-[Re(CO)₄(C₂H₄)₂]⁺PF₆⁻ bei Raumtemperatur nur ein Signal^[80]; d. h., das Äthylen ist, wie auch in den anderen S-Komplexen, um die Metall-Olefin-Bindung drehbar.

Die T-Komplexe sind den in Abschnitt 3 charakterisierten Platin(0)-Komplexen vergleichbar. Auch in diesem Falle können Liganden unter- und oberhalb der trigonalen Ebene zu trigonal-bipyramidalen Struktur koordiniert werden, ohne daß dadurch Veränderungen in den Eigenschaften der Komplexe zu beobachten wären.

Während, wie durch den Namen bereits zum Ausdruck gebracht, in den S-Komplexen außer dem ungesättigten Liganden noch drei weitere Liganden in der Koordinationsebene um das Metall angeordnet sind, sind es in den T-Komplexen nur noch deren zwei. Einer der Hauptunterschiede zwischen den beiden Typen von Komplexen ist die Drehbarkeit des Olefins oder Acetylen um die Metall-Olefin- oder -Acetylen-Bindung in den S-Komplexen, die den T-Komplexen fehlt.

5. Schlußfolgerung

Die Übergangsmetall-Komplexe von Monoolefinen und Acetylenen können in zwei mit den Symbolen S und T bezeichnete Strukturklassen eingeordnet werden. Eine Prüfung der Bindungsbeschreibung in jeder dieser beiden Klassen hat ergeben, daß nur die MO-Theorie alle bis heute bekannten experimentellen Beobachtungen zu deuten vermag. Die VB-Theorie ist dazu nicht in der Lage. Das MO-Bindungsschema ist einfach zu veranschaulichen und, da sich eine Veränderung des relativen Werts der σ - und π -Bindungsanteile durch 1. das Metallatom, 2. die Oxidationsstufe des Metalls, 3. die Natur des Olefins und 4. die Natur der übrigen Liganden vorhersagen läßt, kann diese Bindungsbeschreibung leicht auf alle anderen Metall-Olefin-Komplexe Anwendung finden. Es sei noch darauf hingewiesen, daß dieses Bindungsschema ohne die Einbeziehung des Kohlenstoff-2s-Orbitals in die Metall-Olefin-Bindung auskommt. Es gibt bisher keine Anhaltspunkte für solch eine Einbeziehung.

[*] Die Buchstaben S und T sind den Begriffen „square-planar“ und „trigonal“ (des englischen Originaltextes) für die Strukturen der als Modelle dienenden Platin-Komplexe entlehnt.

Den Imperial Chemical Industries Ltd. habe ich für ein Forschungsstipendium, das einen Teil dieser Arbeit ermöglichte, zu danken.

Eingegangen am 21. Mai 1971 [A 891]

- [1] M. J. S. Dewar, Bull. Soc. Chim. Fr. 18, C 79 (1951).
- [2] J. Chatt u. L. A. Duncanson, J. Chem. Soc. 1953, 2939.
- [3] A. D. Gel'man, C. R. Acad. Sci. URSS 24, 549 (1939).
- [4] F. R. Hartley, Chem. Rev. 69, 799 (1969).
- [5] J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn u. P. G. Owston, Acta Crystallogr. B27, 366 (1971).
- [6] E. Benedetti, P. Corradini u. C. Pedone, J. Organometal. Chem. 18, 203 (1969).
- [7] G. R. Davies, W. Hewertson, R. H. B. Mais, P. G. Owston u. C. G. Patel, J. Chem. Soc. A 1970, 1873.
- [8] N. C. Baenziger, G. F. Richards u. J. R. Doyle, Acta Crystallogr. 18, 924 (1965).
- [9] J. R. Holden u. N. C. Baenziger, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4987 (1955).
- [10] A. R. Brause, F. Kaplan u. M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2661 (1967).
- [11] C. E. Holloway, G. Hulley, B. F. G. Johnson u. J. Lewis, J. Chem. Soc. A 1969, 53.
- [12] C. E. Holloway, G. Hulley, B. F. G. Johnson u. J. Lewis, J. Chem. Soc. A 1970, 1653.
- [13] H. P. Fritz, K. E. Schwarzhans u. D. Sellmann, J. Organometal. Chem. 6, 551 (1966).
- [14] T. Kinugasa, M. Nakamura, H. Yamada u. A. Saika, Inorg. Chem. 7, 2649 (1968).
- [15] J. Hiraishi, Spectrochim. Acta 25A, 749 (1969).
- [16] J. Hiraishi, D. Finseth u. F. A. Miller, Spectrochim. Acta 25A, 1657 (1969).
- [17] E. O. Greaves u. P. M. Maitlis, J. Organometal. Chem. 6, 104 (1966).
- [18] A. A. Babushkin, L. A. Gribov u. A. D. Gel'man, Russ. J. Inorg. Chem., English Transl. 4, 695 (1959).
- [19] F. Basolo u. R. G. Pearson: Mechanisms of Inorganic Reactions, 2. Aufl. Wiley, New York 1967, S. 355.
- [20] P. R. H. Alderman, P. G. Owston u. J. M. Rowe, Acta Crystallogr. 13, 149 (1960).
- [21] G. H. W. Milburn u. M. R. Truter, J. Chem. Soc. A 1966, 1609.
- [22] N. C. Baenziger, R. C. Medrud u. J. R. Doyle, Acta Crystallogr. 18, 237 (1965).
- [23] J. A. Wunderlich u. D. P. Mellor, Acta Crystallogr. 7, 130 (1954); 8, 57 (1955).
- [24] D. P. Craig, A. MacColl, R. S. Nyholm, L. E. Orgel u. L. E. Sutton, J. Chem. Soc. 1954, 332.
- [25] K. S. Wheelock, J. H. Nelson, L. C. Cusachs u. H. B. Jonassen, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5110 (1970).
- [26] J. H. Nelson u. H. B. Jonassen, Coord. Chem. Rev. 6, 27 (1971).
- [27] J. H. Nelson, K. S. Wheelock, L. C. Cusachs u. H. B. Jonassen, Chem. Commun. 1969, 1019.
- [28] J. H. Nelson, K. S. Wheelock, L. C. Cusachs u. H. B. Jonassen, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7005 (1969).
- [29] C. A. Coulson: Valence. Oxford University Press, London 1952, S. 193.
- [30] J. Chatt, L. A. Duncanson u. L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. 1955, 4456.
- [31] A. Pidcock, R. E. Richards u. L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. A 1966, 1707.
- [32] L. M. Venanzi, Chem. Britain 4, 162 (1968).
- [33] D. M. Adams, J. Chatt, J. Gerratt u. A. D. Westland, J. Chem. Soc. 1964, 734.
- [34] R. G. Denning, F. R. Hartley u. L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. A 1967, 324.
- [35] R. J. Gillespie u. R. S. Nyholm, Quart. Rev. Chem. Soc. 11, 339 (1957).
- [36] A. C. Blizzard u. D. P. Santry, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5749 (1968).
- [37] R. Mason, Nature 217, 543 (1968).
- [38] R. McWeeny, R. Mason u. A. D. C. Towl, Discuss. Faraday Soc. 47, 20 (1969).
- [39] J. N. Murrell, Discuss. Faraday Soc. 47, 59 (1969).
- [40] C. Panattoni, G. Bombieri, U. Belluco u. W. H. Baddley, J. Amer. Chem. Soc. 90, 798 (1968).
- [41] G. Bombieri, E. Forcellini, C. Panattoni, R. Graziani u. G. Bandoli, J. Chem. Soc. A 1970, 1313.
- [42] C. D. Cook, C. H. Koo, S. C. Nyburg u. M. T. Shiomi, Chem. Commun. 1967, 426.
- [43] C. Panattoni u. R. Graziani in M. Cais: Progress in Coordination Chemistry. Elsevier, London 1968, S. 310.
- [44] J. O. Glanville, J. M. Stewart u. S. O. Grim, J. Organometal. Chem. 7, P9 (1967).
- [45] J. K. Stalick u. J. A. Ibers, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5333 (1970).
- [46] C. D. Cook u. G. S. Jauhal, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1464 (1968).
- [47] J. L. Boston, S. O. Grim u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1963, 3468.
- [48] W. H. Baddley u. L. M. Venanzi, Inorg. Chem. 5, 33 (1966).
- [49] M. Green, R. B. L. Osborn, A. J. Rest u. F. G. A. Stone, Chem. Commun. 1966, 502.
- [50] C. D. Cook u. G. S. Jauhal, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 31 (1967).
- [51] A. D. Allen u. C. D. Cook, Can. J. Chem. 41, 1235 (1963).
- [52] A. D. Allen u. C. D. Cook, Can. J. Chem. 42, 1063 (1964).
- [53] W. H. Baddley, Inorg. Chim. Acta Rev. 2, 7 (1968).
- [54] E. O. Greaves, R. Bruce u. P. M. Maitlis, Chem. Commun. 1967, 860.
- [55] M. Green, R. B. L. Osborn, A. J. Rest u. F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1968, 2525.
- [56] J. H. Nelson, H. B. Jonassen u. D. M. Roundhill, Inorg. Chem. 8, 2591 (1969).
- [57] E. O. Greaves, C. J. L. Lock u. P. M. Maitlis, Can. J. Chem. 46, 3879 (1968).
- [58] B. R. Penfold u. W. N. Lipscomb, Acta Crystallogr. 14, 589 (1961).
- [59] D. A. Bekoe u. K. N. Trueblood, unveröffentlichte (1967), in [45] zitierte Ergebnisse.
- [60] V. G. Albano, G. M. Basso Ricci u. P. L. Bellon, Inorg. Chem. 8, 2109 (1969).
- [61] V. G. Albano, P. L. Bellon u. M. Sansoni, Chem. Commun. 1969, 899.
- [62] J. C. Marriott, J. A. Salthouse, M. J. Ware u. J. M. Freeman, Chem. Commun. 1970, 595.
- [63] L. E. Orgel: An Introduction to Transition Metal Chemistry. Methuen, London 1960, S. 65.
- [64] G. L. McClure u. W. H. Baddley, J. Organometal. Chem. 25, 261 (1970).
- [65] E. L. Eliel: Stereochemistry of Carbon Compounds. McGraw-Hill, New York 1962, Kap. 6; Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- [66] P. Heimbach u. R. Traunmüller, Liebigs Ann. Chem. 727, 208 (1969).
- [67] T. Kashiwagi, N. Yasuoka, N. Kasai u. M. Kukudo, Chem. Commun. 1969, 317.
- [68] P. B. Hitchcock, M. McPartlin u. R. Mason, Chem. Commun. 1969, 1367.
- [69] L. E. Sutton: Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions. Chem. Soc. Special Publ. No. 18, London 1965, S. M95s.
- [70] I. L. Karle u. J. Karle, J. Chem. Phys. 18, 963 (1950).
- [71] L. Manojlović-Muir, K. W. Muir u. J. A. Ibers, Discuss. Faraday Soc. 47, 84 (1969).
- [72] C. Pedone u. A. Sirigu, Acta Crystallogr. 23, 759 (1967).
- [73] C. Pedone u. A. Sirigu, Inorg. Chem. 7, 2614 (1968).
- [74] A. R. Luxmoore u. M. R. Truter, Acta Crystallogr. 15, 1117 (1962).
- [75] C. J. Brown, Acta Crystallogr. 21, 1 (1966).
- [76] R. Cramer, J. Amer. Chem. Soc. 86, 217 (1964).
- [77] G. W. Parshall u. F. N. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5356 (1965).
- [78] M. J. Grogan u. K. Nakamoto, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5454 (1966).
- [79] E. O. Fischer u. K. Fichtel, Chem. Ber. 94, 1200 (1961).
- [80] E. O. Fischer u. K. Öfele, Angew. Chem. 74, 76 (1962).
- [81] E. O. Fischer u. M. Herberhold, Experientia, Suppl. 9, 259 (1964); Chem. Abstr. 62, 579 f. (1965).
- [82] H. D. Murdoch u. E. Weiss, Helv. Chim. Acta 46, 1588 (1963).
- [83] R. Cramer, Inorg. Chem. 1, 722 (1962).
- [84] M. J. Grogan u. K. Nakamoto, J. Amer. Chem. Soc. 90, 918 (1968).
- [85] H. W. Quinn u. D. N. Glew, Can. J. Chem. 40, 1103 (1962).
- [86] W. H. Baddley, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3705 (1968).
- [87] L. Vaska, Accounts Chem. Res. 1, 335 (1968).
- [88] L. Vaska, persönliche Mitteilung.