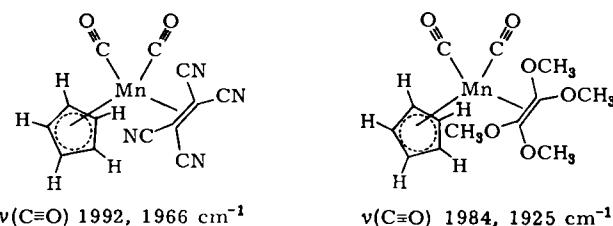


Übergangsmetall- π -Komplexe mit aktivierten Olefinen

Von Max Herberhold^[1]

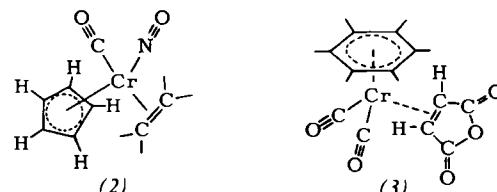
Die große Bedeutung intermediär gebildeter Monoolefin- π -Komplexe in der homogenen Katalyse (z. B. Äthylenoxidation zu Acetaldehyd, Hydroformylierung, Olefindimerisierung, Ziegler-Natta-Polymerisation und Olefinhydrierung) läßt Modelluntersuchungen an stabilen π -Olefinkomplexen besonders wünschenswert erscheinen. Am Beispiel der Komplexbildung von Olefinen mit photolytisch erzeugten Carbonylmetall-Fragmenten ($[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})]$ oder $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2]$) wurde untersucht, welche Faktoren die π -Komplexbildung eines Olefins beeinflussen und wie weit das Olefin mit seinen Nachbarliganden in Wechselwirkung tritt.

Außer olefinischen Kohlenwasserstoffen lassen sich auch „elektronenarme“ Olefine wie Tetracyanäthylen (TCNE) oder Maleinsäureanhydrid (MA) als einzähnige π -Olefinkomplexe einführen; bei Cyanolefinen (Acrylnitril, Fumarsäuredinitril) muß mit einer konkurrierenden Komplexbildung über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom der Cyangruppe gerechnet werden^[1]. In allen π -Komplexen spielt die Acceptorwirkung des Olefins eine entscheidende Rolle; dies gilt auch für die Koordinationsverbindungen des „elektronenreichen“ Olefins Tetramethoxyäthylen (TME)^[2]. Ein Vergleich verschiedener Olefinliganden ist besonders gut am System Olefin-cyclopentadienyl-dicarbonyl-mangan (1) möglich, von dem außer dem Komplex mit Äthylen^[3] auch die Komplexe der persubstituierten Derivate TCNE und TME^[2] erhalten werden konnten.



Zwischen dem π -gebundenen Olefin und seinen Nachbarliganden bestehen ausgeprägte elektronische Wechselbeziehungen, die durch das Zentralmetall hindurch übertragen werden; offensichtlich werden die Donor-Acceptor-

Eigenschaften der einzelnen Liganden im Komplex aufeinander abgestimmt. Im System (1) läßt sich eine angenähert lineare Beziehung zwischen der Cotton-Kraihanzel-Valenzkraftkonstante $k(\text{C}\equiv\text{O})$ ^[4] der beiden CO-Liganden und der Chemischen Verschiebung $\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$ der Cyclopentadienyl-Ringprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in D_6 -Aceton) beobachten^[5]; ein analoger Zusammenhang besteht im System (2) zwischen den IR-Valenzfrequenzen $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ und $\nu(\text{N}\equiv\text{O})$ und der Chemischen Verschiebung $\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$ ^[6]. In Komplexen des Typs (3) werden sowohl die



$\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzfrequenzen der Carbonylliganden als auch die $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzfrequenzen der Anhydridgruppierung in Maleinsäureanhydrid (MA) durch die Substituenten am π -gebundenen aromatischen Sechsring bestimmt, deren Einfluß sich durch die Summe der Hammettschen Substituentenparameter $\Sigma\sigma_p$ charakterisieren läßt. Der Ligand MA besitzt stärkeres Acceptorvermögen als der Ligand Kohlenmonoxid^[7].

[GDCh-Ortsverband Regensburg, am 7. Februar 1972] [VB 340]

[1] M. Herberhold u. H. Brabetz, Angew. Chem. 81, 921 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 902 (1969).

[2] M. Herberhold u. H. Brabetz, Z. Naturforsch. 26b, 656 (1971).

[3] H. P. Kögler u. E. O. Fischer, Z. Naturforsch. 15b, 676 (1960).

[4] F. A. Cotton u. C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4432 (1962).

[5] M. Herberhold u. C. R. Jablonski, Chem. Ber. 102, 767, 778 (1969).

[6] M. Herberhold u. H. Alt, unveröffentlicht.

[7] M. Herberhold u. C. Jablonski, J. Organometal. Chem. 14, 457 (1968).

Kinetik und Mechanismus der Bildung von Übergangsmetall-Komplexen

Von H. Diebler^[8]

Komplexbildungsreaktionen mit einfachen Liganden in wässriger Lösung verlaufen im allgemeinen nach einem dissoziativen (oder S_N1 -)Mechanismus, in dem die Substitution des ersten H_2O -Moleküls der innersten Koordinationssphäre des hydratisierten Metallions den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Die diesem Reaktionsschritt zuzuordnende, für ein gegebenes Metallion charakteristische Geschwindigkeitskonstante k_1 läßt sich aus den bimolekularen Komplexbildungs-Geschwindigkeitskonstanten k_f durch Berücksichtigung der outer-sphere-Komplexbildung (Stabilitätskonstante K_o) ermitteln^[1]:

$$k_f = K_o \cdot k_1$$

[8] Dr. H. Diebler
Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie
34 Göttingen-Nikolausberg, Postfach 968

[*] Doz. Dr. M. Herberhold
Anorganisch-chemisches Laboratorium der
Technischen Universität
8 München, Arcisstraße 21

Bei Metallionen mit abgeschlossenen äußeren Elektronenschalen sind die Werte für k_1 hauptsächlich vom Radius und Ladungszustand sowie von der Koordinationszahl des Metallions abhängig. Bei Übergangsmetall-Ionen hingegen machen sich auch Einflüsse der jeweiligen Besetzung der nur teilgefüllten 3d-Elektronenschale bemerkbar. So bewirkt ein Beitrag an Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie zur Aktivierungsenergie des Substitutionsprozesses eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Ionen der Besetzungen d^3 (V^{2+} , Cr^{3+}) und d^8 (Ni^{2+}). Hingegen führt die bei d^4 - und d^9 -Konfigurationen auftretende Jahn-Teller-Verzerrung zu außerordentlich hohen k_1 -Werten (ca. 10^9 s $^{-1}$ bei Cr^{2+} und Cu^{2+}). Offenbar erfolgt auch bei Vorliegen einer Jahn-Teller-Verzerrung die Substitution nach einem dissoziativen Mechanismus^[2].

Man kennt jedoch auch zahlreiche Reaktionen, die sich nicht in dieses einfache Schema einfügen. Bei 3-wertigen Metallionen ist als Folge der Hydrolyse eine eindeutige Interpretation der Komplexbildungskinetik mit basischen Liganden oftmals nicht möglich (Ununterscheidbarkeit der Reaktionswege $M^{3+} + L^{n-} \rightarrow ML^{(3-n)+}$ und $MOH^{2+} + HL^{(n-1)-} \rightarrow ML^{(3-n)+}$, wobei M = Metall und L = Ligand)^[3]. Es liegen aber auch Hinweise dafür vor, daß bei einigen 3-wertigen Metallionen der Substitutionsmechanismus assoziativen (oder S_N2 -) Charakter hat. Darauf deuten einige der experimentell bestimmten Aktivierungsparameter für den Ligandenaustausch und die beim V^{3+} beobachtete Ligandenabhängigkeit der Substitutionsgeschwindigkeit^[4]. Möglicherweise begünstigt das Vorhandensein eines freien t_{2g} -Orbitals im Falle des V^{3+} (wie auch beim Ti^{3+}) die Bildung eines Übergangszustands von erhöhter Koordinationszahl.

Häufig führen die Reaktionen mit komplizierteren Liganden zu Abweichungen vom „normalen“ Verhalten. Die

Komplexbildung von β -Aminosäuren mit Metallionen verläuft meist deutlich langsamer als die der entsprechenden α -Verbindungen. Offensichtlich ist bei den Reaktionen der β -Aminosäuren nicht mehr die Substitution des ersten H_2O -Moleküls, sondern die Ringschließung geschwindigkeitsbestimmend^[5]. Besonders drastische Erniedrigungen der Reaktionsgeschwindigkeit ergeben sich mit einigen vielzähnigen makrocyclischen Liganden, bei denen infolge mangelnder Flexibilität eine rasche, schrittweise Substitution der Solvatgruppen am Metallion nicht mehr möglich ist. Sehr starre Liganden (Porphyrine) erfordern wahrscheinlich die gleichzeitige Ablösung mehrerer Solvatgruppen^[6]. – Auch monoprotonierte zweizähnige Liganden reagieren oft um Größenordnungen langsamer als die entsprechenden unprotonierten Liganden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht hierbei in der Abdissoziation des Protons im einzähnig gebundenen Zwischenzustand^[7].

Einige sehr stark basische zweizähnige Liganden reagieren überraschenderweise wesentlich schneller als nach dem einfachen Komplexbildungsmechanismus erwartet. Zur Deutung wurde ein Mechanismus mit interner Bildung der konjugierten Base des Metall-Aquo-Ions vorgeschlagen^[8].

[GDCh-Ortsverband Konstanz, am 8. Juni 1972] [VB 343]

- [1] M. Eigen, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 753 (1963).
- [2] H. Diebler u. P. Rosen, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.
- [3] D. Seewald u. N. Sutin, Inorg. Chem. 2, 643 (1963).
- [4] R. C. Patel u. H. Diebler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.
- [5] K. Kustin et al., J. Amer. Chem. Soc. 88, 4610 (1966); 89, 3126 (1967).
- [6] D. K. Cabbiness u. D. W. Margerum, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2151 (1970).
- [7] H. Diebler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 268 (1970)
- [8] D. B. Rorabacher, Inorg. Chem. 5, 1891 (1966).

RUNDSCHEAUF

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Struktur von Metallkomplexen einiger vierzähniger Schiffscher Basen behandelt eine Übersicht von M. Calligaris, G. Nardin und L. Randaccio. Die aus Röntgenstrukturanalysen ermittelten Atomabstände werden angegeben und die möglichen Konformationen diskutiert. Das Interesse an dieser Verbindungsklasse ist begründet einerseits durch die Fähigkeit einiger ihrer Vertreter, reversibel molekularen Sauerstoff zu binden, andererseits dadurch, daß sie als Modellverbindungen für Vitamin B₁₂ angesehen werden können. [Structural Aspects of Metal

Complexes with Some Tetradeinate Schiff Bases. Coord. Chem. Rev. 7, 385–403 (1972); 56 Zitate]

[Rd 519 –H]

Die Chemie der höheren Oxidationsstufen von Mangan fassen W. Levason und C. A. McAuliffe zusammen. Außer Angaben über Darstellung und chemische Eigenschaften werden auch Redoxpotentiale, Kristallstrukturen, magnetische Momente und Schwingungsfrequenzen angegeben. Besondere Kapitel behandeln die Elektronenspektren der Tetraoxo-Anionen von Mangan(V) bis -(VII), deren Interpretation immer noch nicht beendet ist, sowie die Spektren der Verbindungen von Mangan(III), die durch die starke Jahn-Teller-Verzerrung des Grundzustandes interessant sind. [Higher Oxidation State Chemistry of Manganese. Coord. Chem. Rev. 7, 353–384 (1972); 294 Zitate]

[Rd 518 –H]