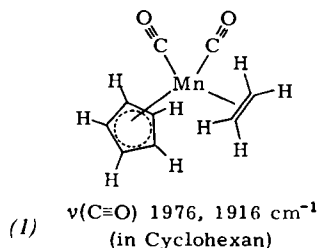
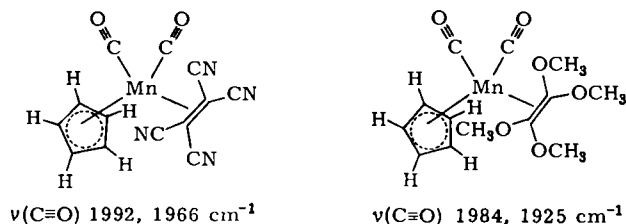


Übergangsmetall- π -Komplexe mit aktivierten Olefinen

Von Max Herberhold^[*]

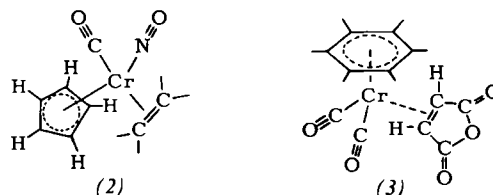
Die große Bedeutung intermediär gebildeter Monoolefin- π -Komplexe in der homogenen Katalyse (z. B. Äthylenoxidation zu Acetaldehyd, Hydroformylierung, Olefindimerisierung, Ziegler-Natta-Polymerisation und Olefinhydrierung) läßt Modelluntersuchungen an stabilen π -Olefin-Komplexen besonders wünschenswert 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 einzählige π -Olefinliganden in Metallkomplexe einführen; bei Cyanoolefinen (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 $k(\text{C}=\text{O})$ ^[4] der beiden CO-Liganden und der Chemischen Verschiebung $\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$ der Cyclopentadienyl-Ringprotonen im ^1H -NMR-Spektrum (in D_6 -Aceton) beobachten^[5]; ein analoger Zusammenhang besteht im System (2) zwischen den IR-Valenzfrequenzen $\nu(\text{C}=\text{O})$ und $\nu(\text{N}=\text{O})$ und der Chemischen Verschiebung $\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$ ^[6]. In Komplexen des Typs (3) werden sowohl die



$\text{C}=\text{O}$ -Valenzfrequenzen der Carbonylliganden als auch die $\text{C}=\text{O}$ -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^[*]

Komplexbildungsreaktionen mit einfachen Liganden in wäßriger Lösung verlaufen im allgemeinen nach einem dissoziativen (oder $\text{S}_{\text{N}}1$ -)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_i läßt sich aus den bimolekularen Komplexbildungs-Geschwindigkeitskonstanten k_f durch Berücksichtigung der outer-sphere-Komplexbildung (Stabilitätskonstante K_o) ermitteln^[1]:

$$k_f = K_o \cdot k_i$$

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

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