

Metall-Metall-Bindungen in Übergangsmetallkomplexen

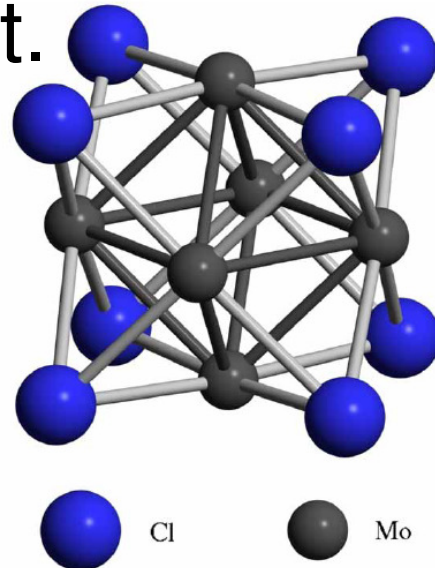
Metall-Metall-Bindungen in Übergangsmetallkomplexen

1. Definitionen
2. Auftreten
3. Kriterien für die Identifikation von M-M-Bindungen
4. Bindungsmodell
5. Stabilität
6. Herstellung
7. Reaktionen
8. Anwendung

1. Definitionen

- Metallcluster

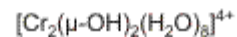
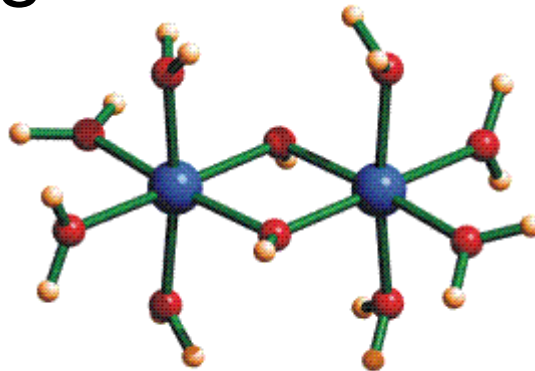
Metallcluster werden als Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen, die dreieckige oder grössere geschlossene Strukturen bilden, definiert.



1. Definitionen

- Mehrkernkomplex

Zwei oder mehr Metallatome werden durch direkte Bindungen oder/und verbrückende Moleküle zusammengehalten.



2. Auftreten

- Die Übergangsmetalle der **5. und 6. Periode** besitzen die grösste Tendenz zur Bildung von Metall-Metall-Bindungen.
- Es sind dennoch Beispiele von Clustern mit Übergangsmetallen der **4. Periode** bekannt.
- Metall-Metall-Bindungen lassen sich auch zwischen verschiedenen Metallen bilden.

2. Auftreten

- Grund

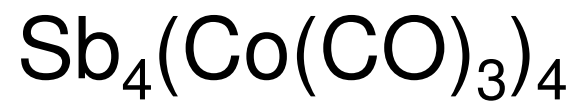
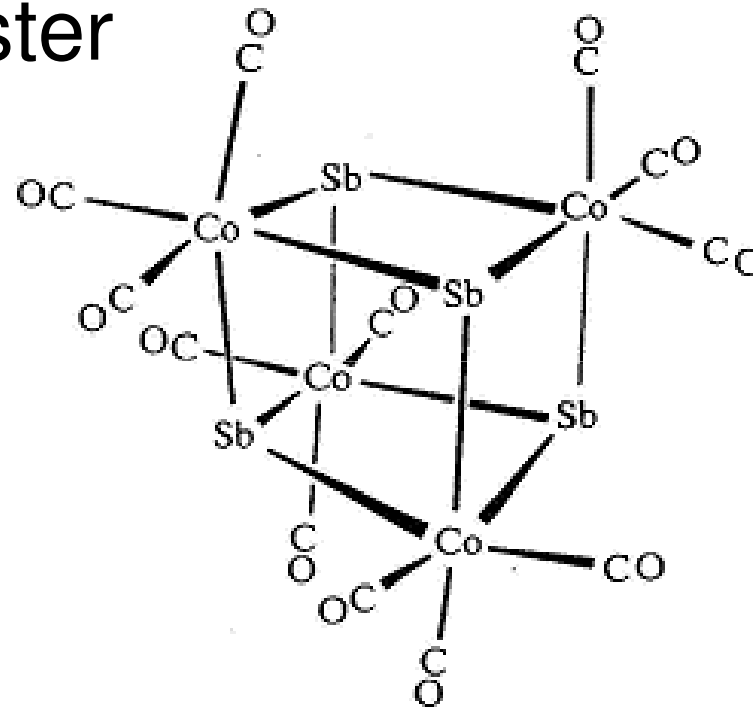
Für die Stabilität von Metallatomclustern ist eine **wirksame Überlappung** der d-Orbitale notwendig.

Da die d-Orbitale der 4. Periode vergleichsweise klein sind, findet keine gute Überlappung statt.

Hohe Oxidationsstufen wirken sich durch starke Kontraktion der d-Orbitale entsprechend ungünstig aus.

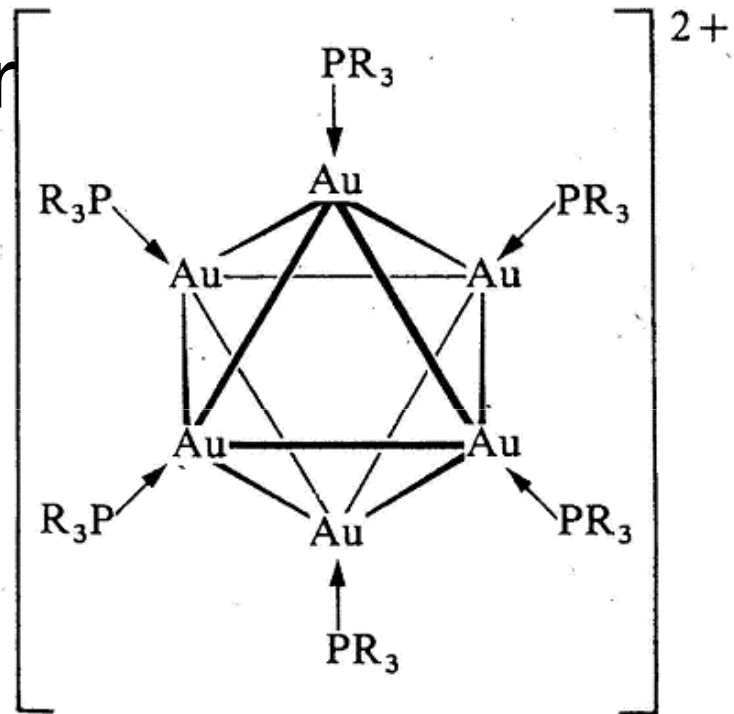
2. Auftreten

- Metallcluster



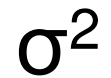
2. Auftreten

- Metallcluster



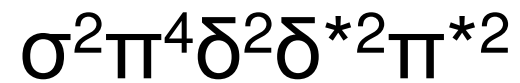
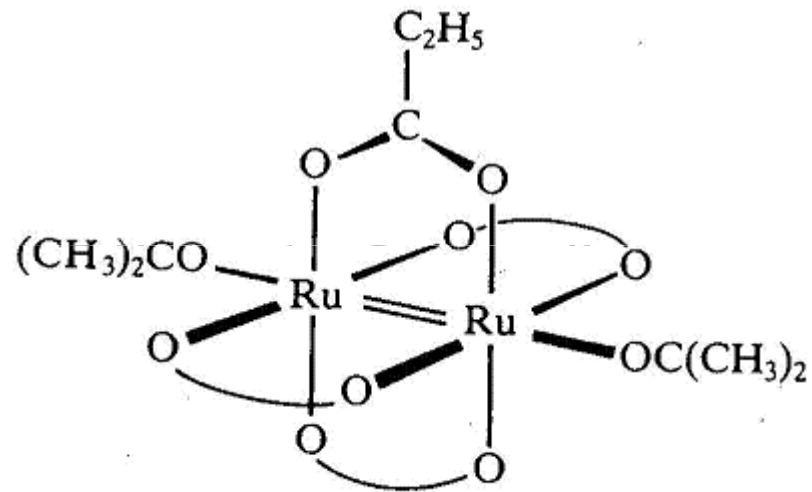
2. Auftreten

- M-M-Einfachbindung



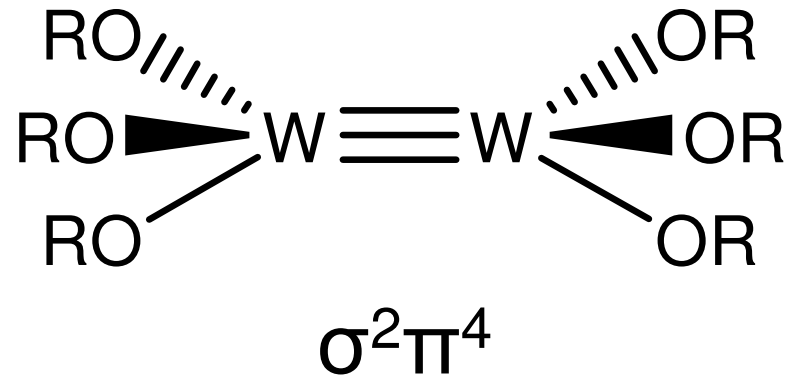
2. Auftreten

- M-M-Zweifachbindung



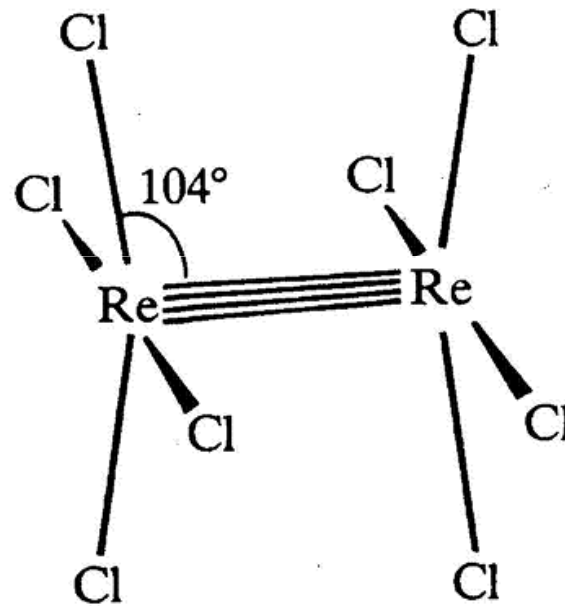
2. Auftreten

- M-M-Dreifachbindung



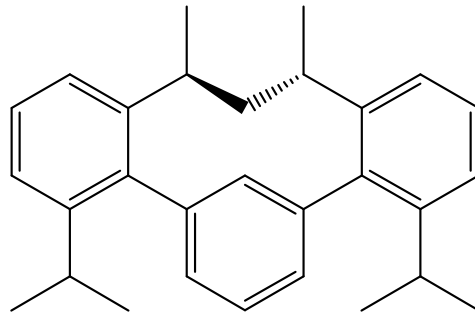
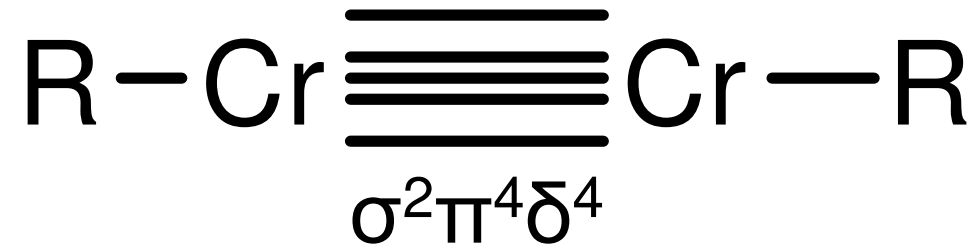
2. Auftreten

- M-M-Vierfachbindung



2. Auftreten

- M-M-Fünfachbindung



3. Kriterien für die Identifikation von M-M-Bindungen

- **Metall-Metall-Abstände** durch Röntgenstrukturanalyse
- Spektroskopische Daten
- Thermodynamische Daten sehr ungenau

4. Bindungsmodell

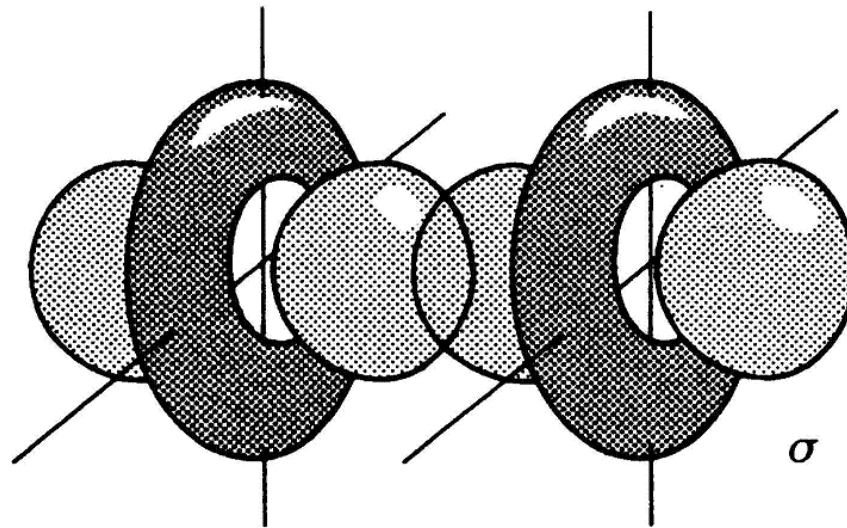
- Die **Metall-Metall-Bindungen** in den Übergangsmetallkomplexen lassen sich durch Betrachten der **d-Orbitale** verstehen.

Beispiel: Die Vierfachbindung in $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$

4. Bindungsmodell

- σ -Bindung

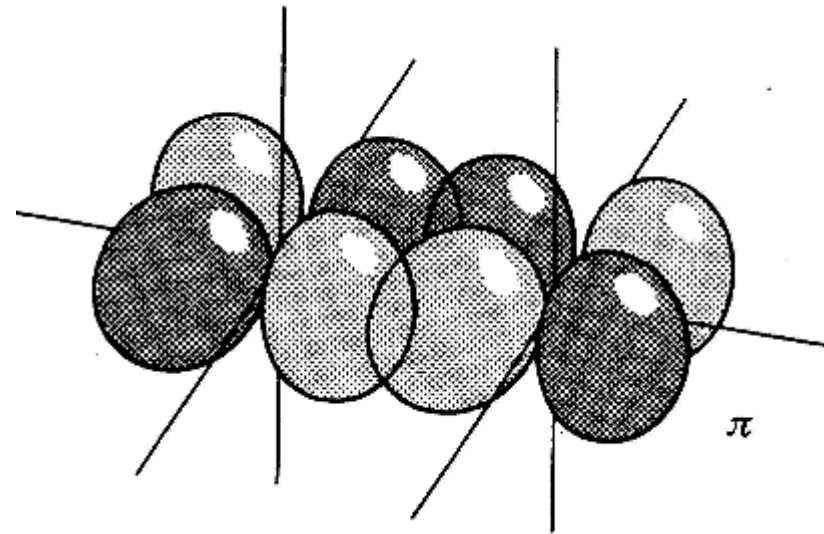
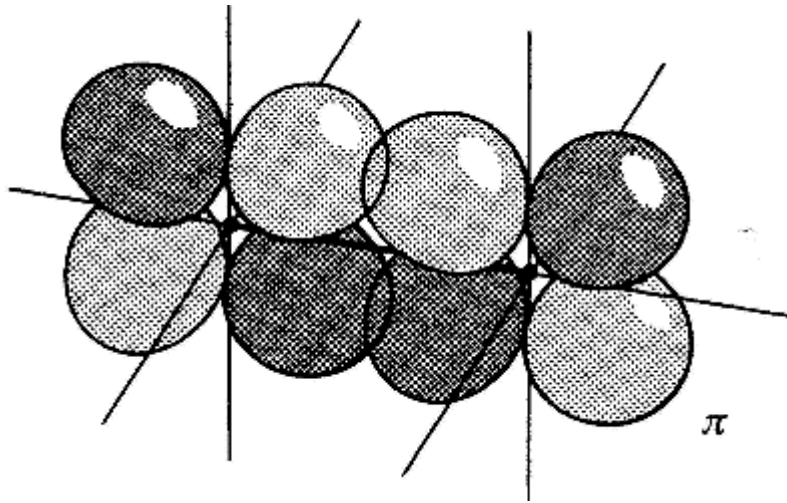
Durch Überlappung der d_z^2 -Orbitale der beiden Re-Atome wird eine σ -Bindung ausgebildet.



4. Bindungsmodell

- π -Bindung

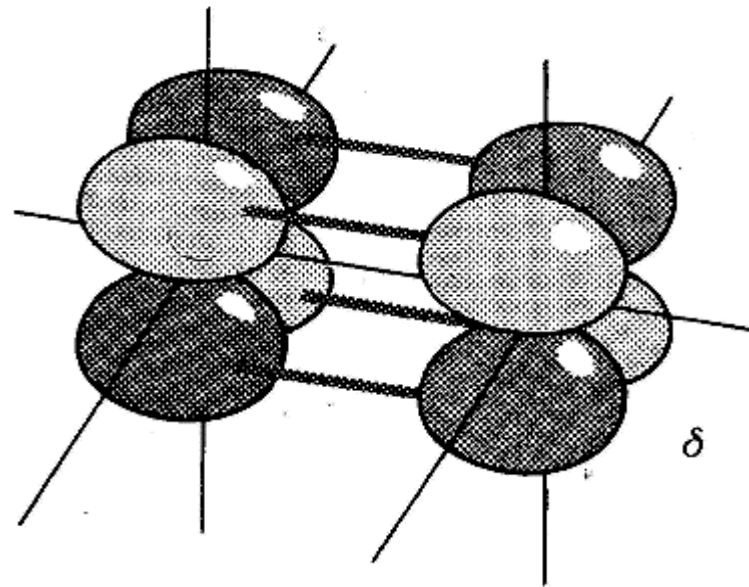
Durch Überlappung der d_{xz} - und d_{yz} -
Orbitale werden zwei π -Bindung
ausgebildet.



4. Bindungsmodell

- δ -Bindung

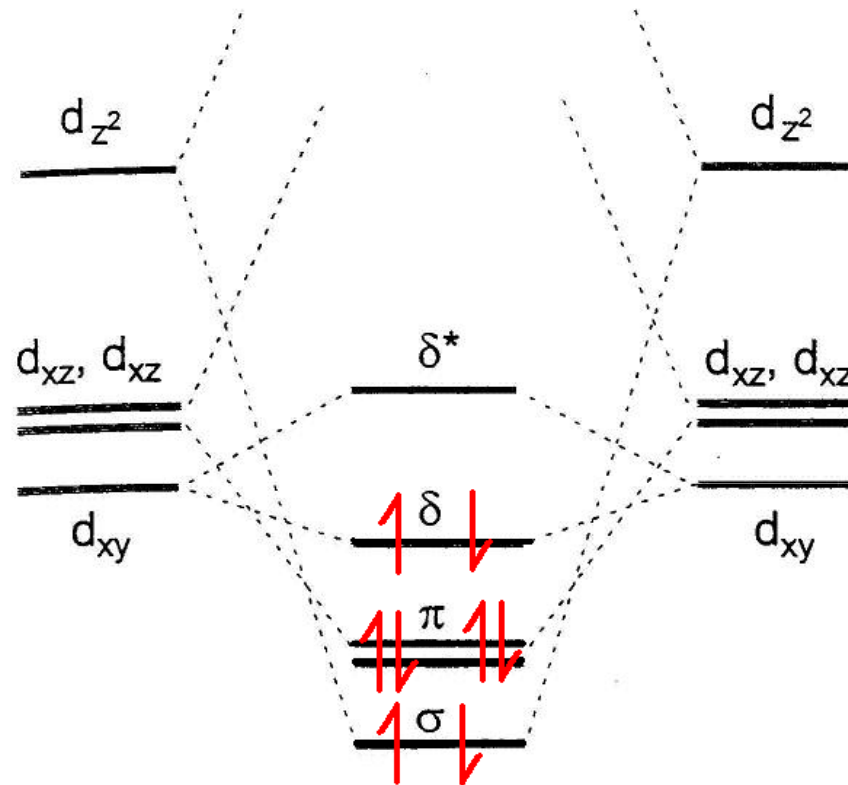
Durch Überlappung der d_{xy} -Orbitale wird die δ -Bindung ausgebildet.



4. Bindungsmodell

- Um eine Überlappung der d_{xy} -Orbitale zu gewährleisten, müssen die acht **Chlorliganden ekliptisch** angeordnet sein.
- Die acht d-Elektronen der Rheniumatome werden in das **bindende σ -**, die zwei **π -** und das **δ - Orbital** verteilt.

4. Bindungsmodell



Daher liegt hier eine sehr **starke und kurze Bindung** vor.

4. Bindungsmodell

- Diese Betrachtungsweise gilt für Komplexe mit bis zu vier Metallatomen.
- Alternativ kann das Isolobal-Konzept angewandt werden.
- Erweiterte Wade-Regeln
- Die einfachen Bindungskonzepte versagen relativ rasch bei grösseren Clustern

4. Bindungsmodell

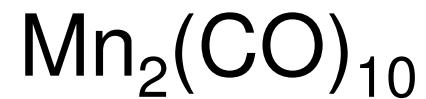
- Isolobal-Konzept

Das Prinzip des Isolobal-Konzeptes ist der **Vergleich der Symmetrie der Grenzorbitale** mit ähnlichen bekannten Fragmenten.

Zwei Fragmente sind isolobal, wenn Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie und Gestalt ihrer Grenzorbitale, sowie die Anzahl der Elektronen in diesen, ähnlich sind.

4. Bindungsmodell

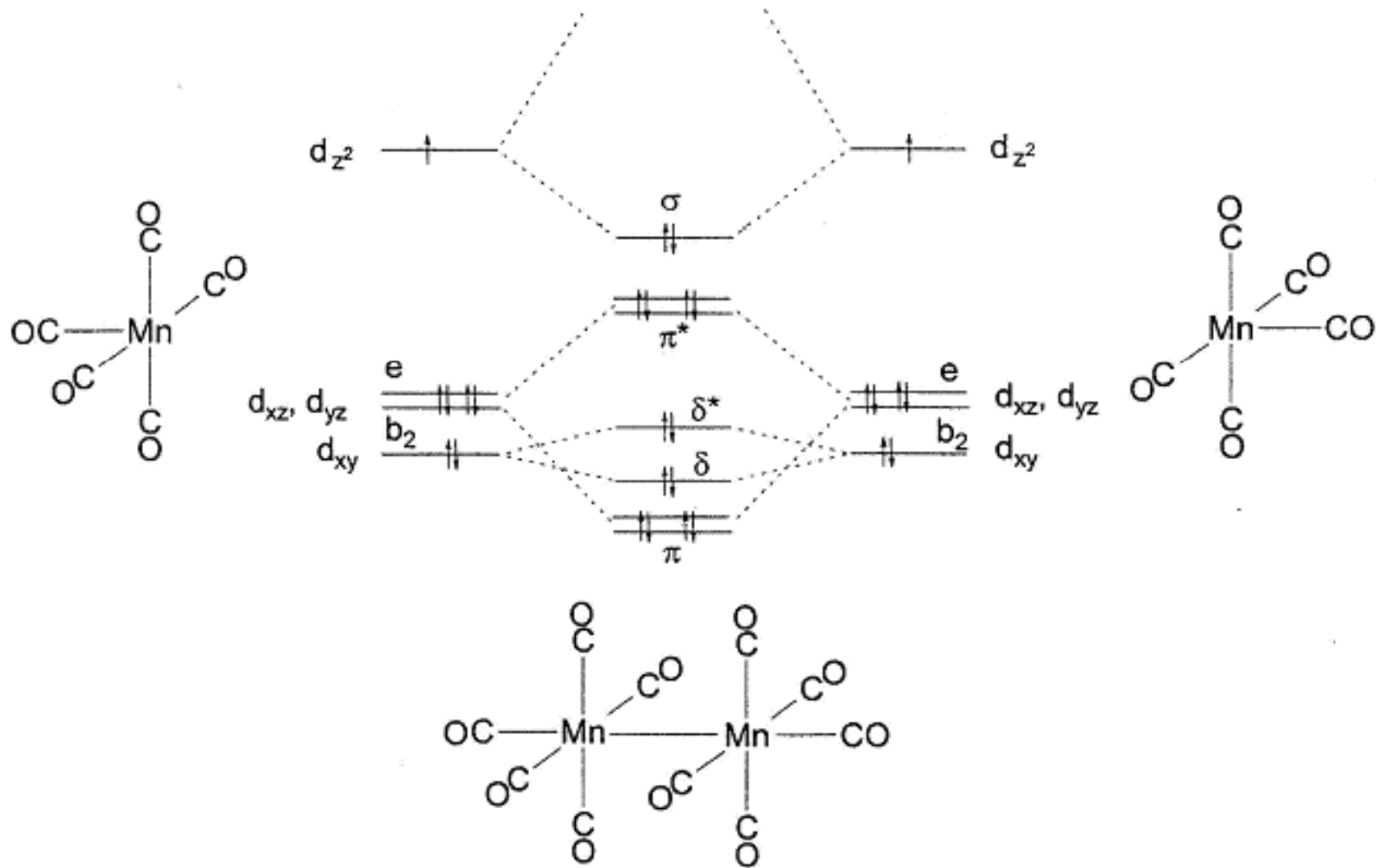
- Beispiel



Fragmente: 2 · $\text{Mn}(\text{CO})_5$

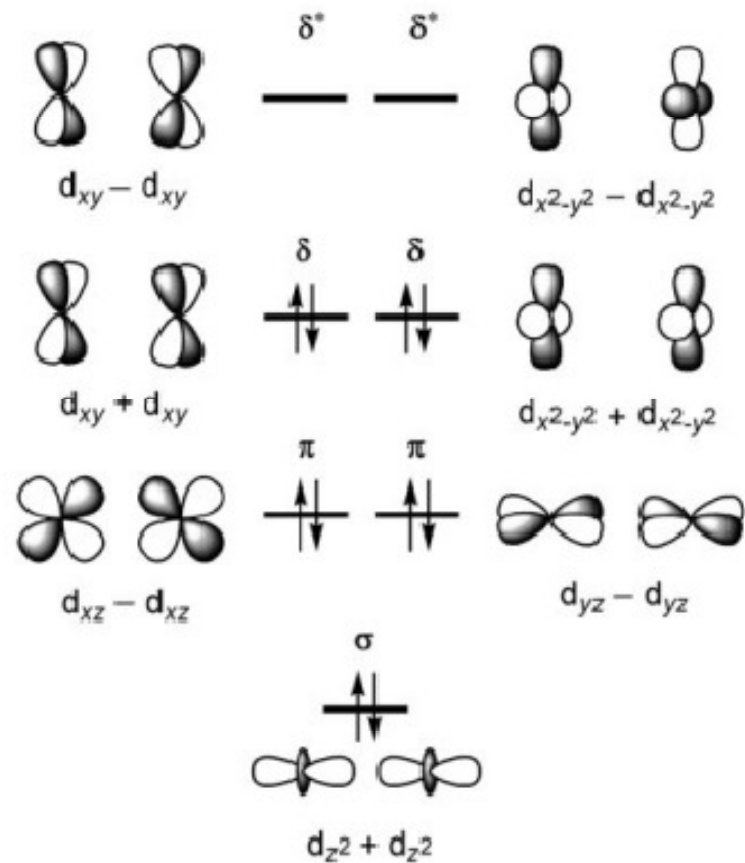
Mn: d^7

4. Bindungsmodell



4. Bindungsmodell

- Cr-Cr-Fünffachbindung



5. Stabilität

- Bindungsenergien

Die Bindungsenergien von den **3d-**Elementen betragen **40-100 kJ·mol⁻¹**

Die Bindungsenergien von den **4d- und 5d-**Elementen betragen **250-400 kJ·mol⁻¹**

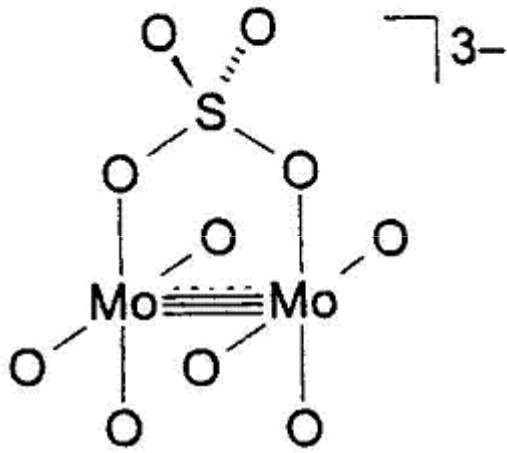
5. Stabilität

- δ -Bindung

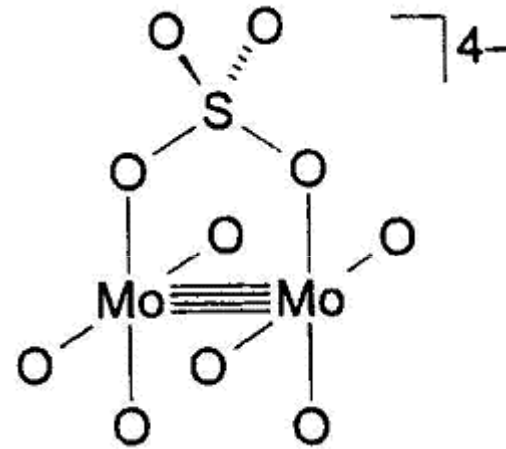
Da das δ - und δ^* -Molekülorbital nahezu nichtbindend ist, ändert sich die Stabilität der Bindung durch besetzen oder entfernen von Elektronen dieser Orbitale kaum.

5. Stabilität

- Beispiel



$\sigma^2\pi^4\delta^1$
216 pm



$\sigma^2\pi^4\delta^2$
211 pm

6. Herstellung

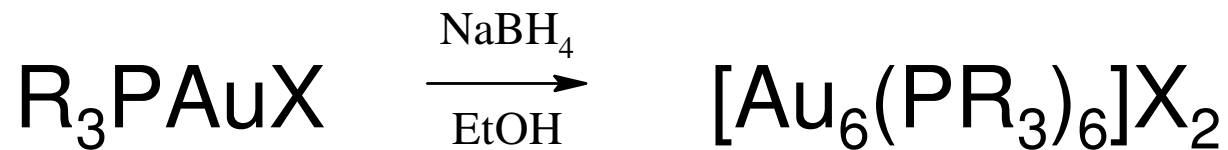
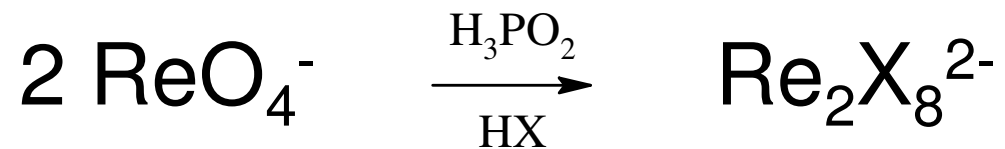
- Erst ab 1987 wurden rationelle Syntheseverfahren entwickelt.

6. Herstellung

- Thermisches Vertreiben von CO



- Reduktion



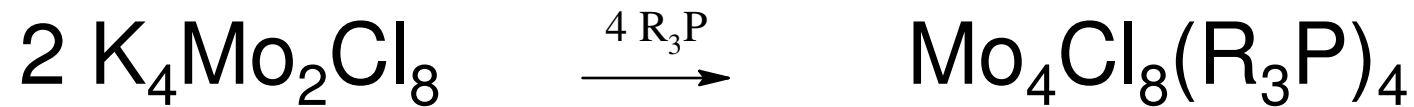
6. Herstellung

- Reduktion

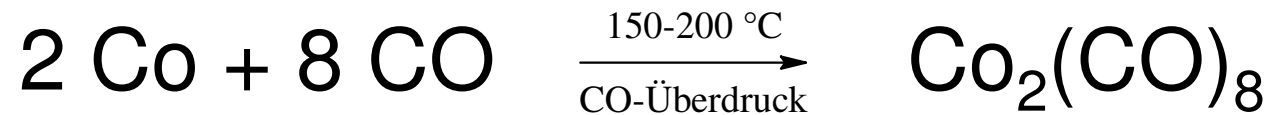


6. Herstellung

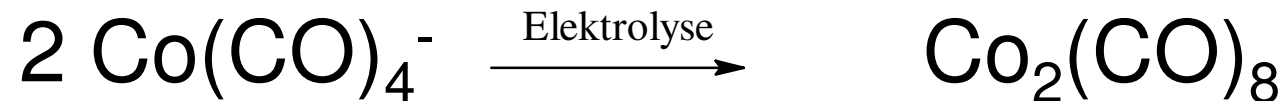
- Polymerisierung



- Direkte Reaktion

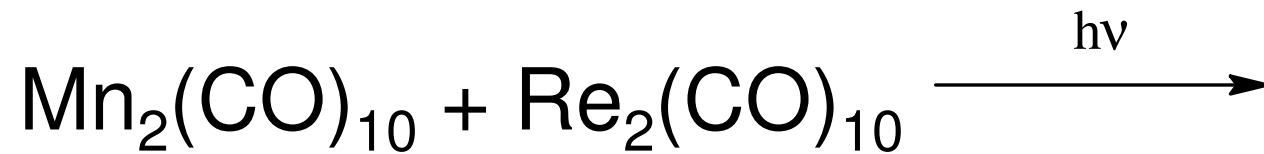
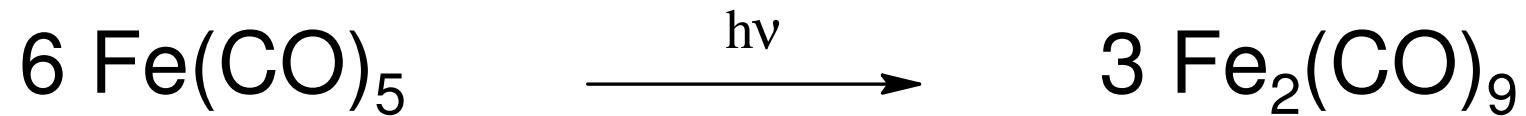


- Oxidation



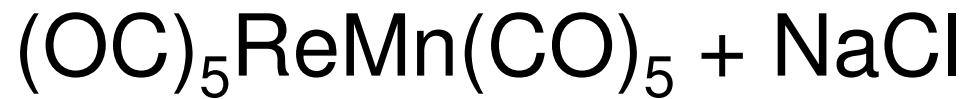
6. Herstellung

- Photoinduzierte Bildung



6. Herstellung

- Kopplungsreaktion

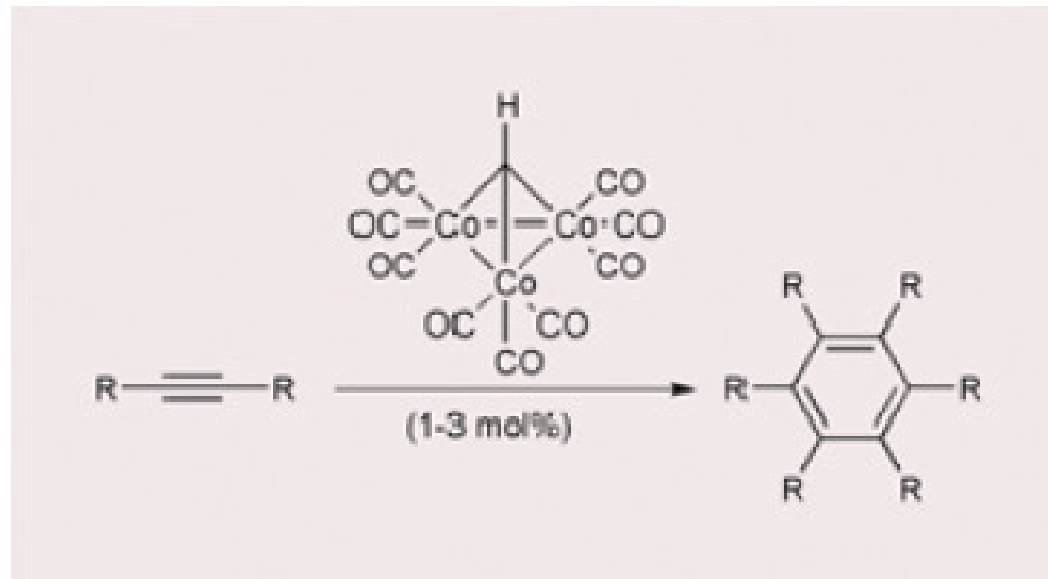


7. Reaktionen

- Clusteraufbau
- Ligandensubstitution
- Clusterabbau (Fragmentierung)
- Clusterprotonierung
- Ligandenumwandlung
- Additionsreaktionen

8. Anwendung

- Homogenkatalytische Aktivität



8. Anwendung

- Homogenkatalytische Aktivität

