

## 4. Einführung in die Metallorganische Chemie der Elemente des d-Blocks mit $d^n$ Konfiguration

### 4.1 Unterschiede in der Organometallchemie der Metalle des s-, p-, d- und f-Blocks

#### d-Metalle:

#### d-Valenzorbitale / $\pi$ -Bindungen

#### zu $\pi$ -Donor und $\pi$ -Akzeptor-Liganden

Bei d-Metallen stellen sowohl die ns-, np- als auch die (n-1)d-Orbitale reguläre Valenzorbitale dar.

Die **partielle Besetzung der d-Niveaus** verleiht  $\ddot{U}M$ -Zentralatomen sowohl  $\pi$ -Donor- als auch  $\pi$ -Akzeptor-Charakter, wodurch die Zahl realisierbarer Bindungssituationen gerade im Hinblick auf M-L **Mehrfachbindungen** im Vergleich zu den HG-Elementen drastisch steigt: Metall-d-Orbitale von  $\pi$ -Symmetrie können  $\pi$ -Bindungen zu  $\pi$ -Donor wie auch  $\pi$ -Akzeptor-Liganden eingehen, wobei sich  **$\pi$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptor-Bindungen synergetisch verstärken.**

Weiterhin sind bei den d-Metallen **M-M-Einfach- und Mehrfachbindungen wie auch Metall-Cluster** weit verbreitet, bei den p-Metallen dagegen eher die Ausnahme.

Leichter **Wechsel der Koordinationszahl**, die kinetische **Labilität der Metall-Ligand-Bindung** und variationsreiche Gestaltung der Koordinationssphäre begünstigen katalytische Transformationen und fördern Chemo-, Regio- und Stereoselektivität.

### f-Metalle:

Lanthanoiden-Metalle besitzen i.d.R. die Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]5d^0 6s^2 4f^n$ , die dreiwertigen Kationen  $[\text{Xe}]5d^0 6s^0 4f^{n-1}$ .

Partiell besetzte f-Orbitale zu diffus für  $\pi$ -Bindungen mit kompakten p- bzw.  $\pi$ -,  $\pi^*$ -Orbitalen von N-, C- und O-Liganden  $\longrightarrow$  ausschließlich polare  $\sigma$ -Bindungen.

## 4.2 Elektronenzählregeln und ihre Ausnahmen

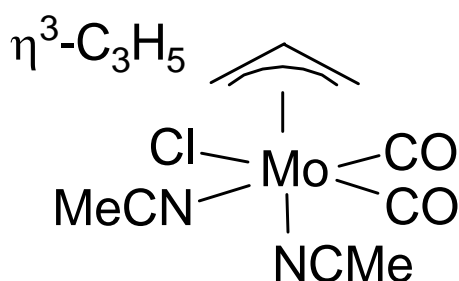
**p-Block Organometallverbindungen** streben i.d.R. eine **8-Valenzelektronen-Konfiguration** an

Ausnahmen:

- Hypervalente Verbindungen (typisch für Nichtmetalle  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{I}^{7+}$  selten für Metalle, z.B.  $\text{BiR}_5$ ).
- Elektronenmangel-Verbindungen, z.B.  $(\text{LiR})_4$ ,  $(\text{AlR}_3)_2$

**d-Block Organometallverbindungen** streben eine **18-Valenzelektronen-Konfiguration** an. „**Edelgasregel**“ (**Sidgwick 1927**): Thermodynamisch stabile ÜM-Komplexe liegen dann vor, wenn die Summe aus Metall-Elektronen und Ligand-Elektronen 18 Valenzelektronen (VE) beträgt, wobei dann das Zentralatom die Elektronenkonfiguration des im PSE folgenden Edelgases erreicht.

Beispiele für homo-/heterolytische Betrachtungsweise:

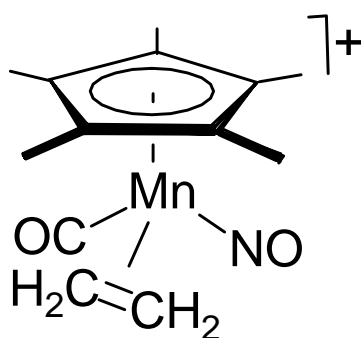


**homolytisch:**

Mo Atom	6
$\pi$ -Allyl-Rad.	3
4 Neutral-Lig.	8
1 anion. Lig.	1
$\Sigma$ VE	18

**heterolytisch:**

Mo <sup>2+</sup>	4
$\pi$ -Allyl-Anion	4
4 Neutral-Lig.	8
1 anion. Lig.	2
$\Sigma$ VE	18

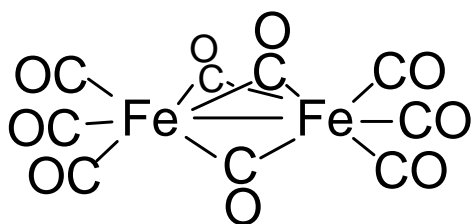


**homolytisch:**

Mn Atom	7
$\pi$ -Cp-Rad.	5
2 Neutral-Lig.	4
1 3-El.-NO	3
pos. Ladung	-1
$\Sigma$ VE	18

**heterolytisch:**

Mn <sup>+1</sup>	6
$\pi$ -Cp-Anion	6
2 Neutral-Lig.	4
1 2-El.-NO <sup>+</sup>	2
Lad. in OZ berücksichtigt	
$\Sigma$ VE	18



**homolytisch:**

Fe Atom	8
3 $\mu$ -CO	3
3 terminale CO	6
1 M-M Bdg.	1
$\Sigma$ VE	18

Eine **Erklärung dieser 18-VE Regel** wie auch deren Ausnahmen bietet die MO-Theorie:

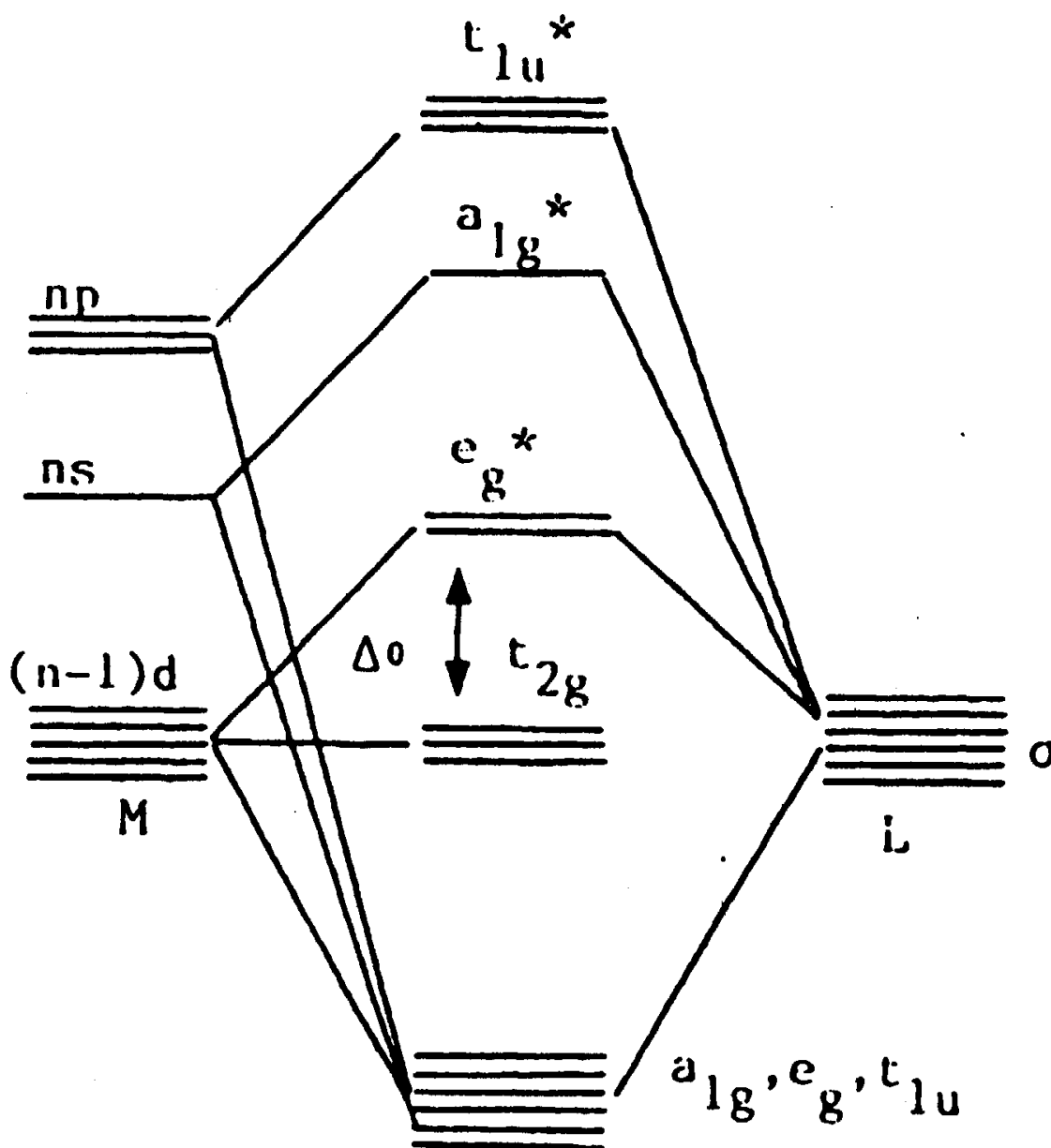
In thermodynamisch stabilen Komplexen sollen bindende MO's komplett besetzt werden, nichtbindende MO's können und antibindende MO's sollen nicht besetzt werden.

### Vereinfachtes MO Schema eines oktaedrischen Komplexes mit ausschließlich $\sigma$ -Liganden:

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (13 VE);  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (22 VE)

6  $\sigma$ -bindende Ligand-Gruppenorbitale

$t_{2g}$  Satz ( $d_{xy}, yz, xz$ ) nichtbindend, hs- $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ?



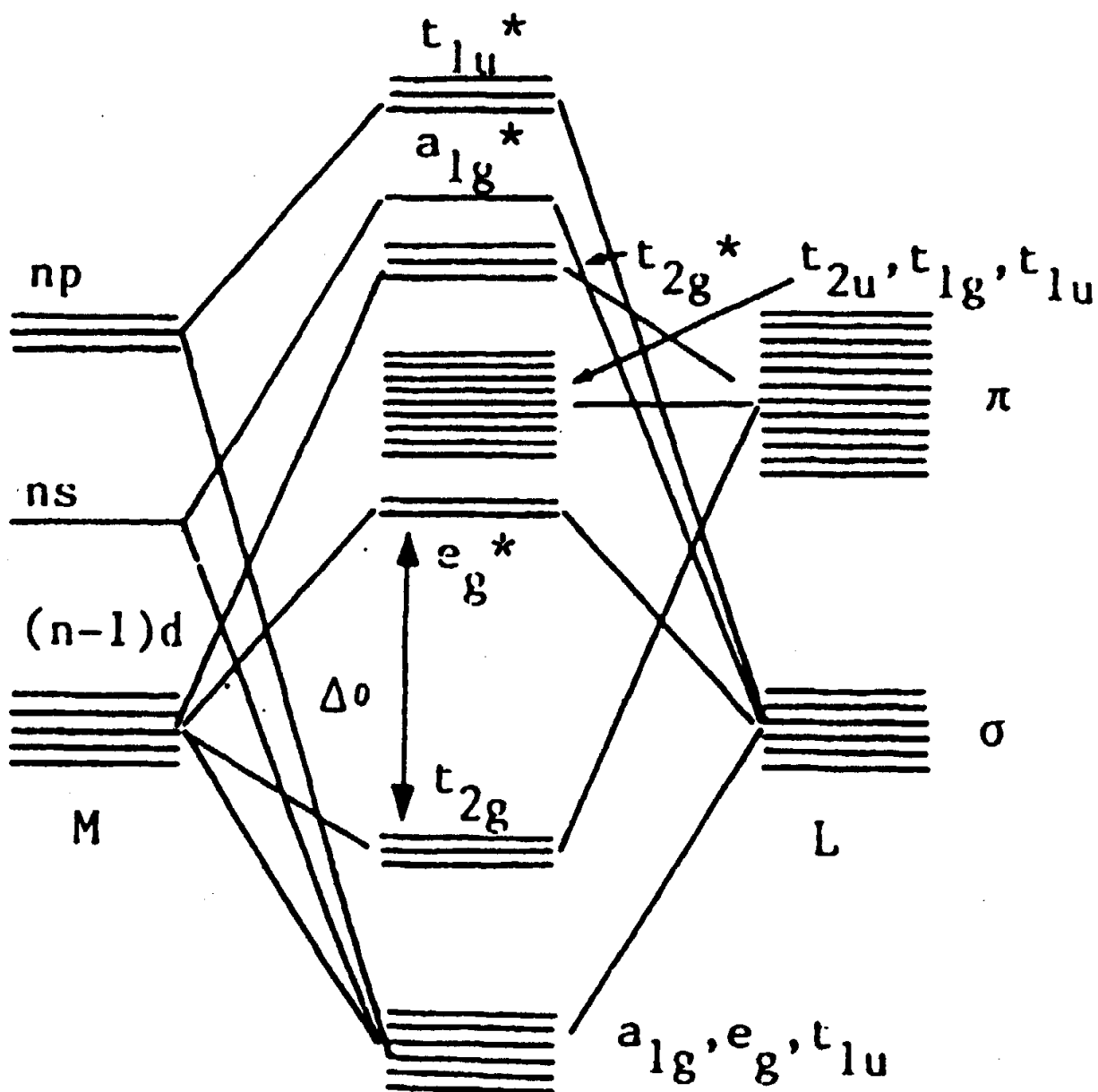
## Vereinfachtes MO Schema eines oktaedrischen Komplexes 6 $\sigma$ - und (max.) 3 $\pi$ -Bindungen:

[Mo(CO)<sub>6</sub>] (18 VE); [Cr(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>3</sub>] (18 VE)

6  $\sigma$ -bindende Ligand-Gruppenorbitale

von 12 Ligand-Gruppenorbitalen von  $\pi$ -Symmetrie sind 3 bindend, Rest nichtbindend.

$t_{2g}$  Satz ( $d_{xy}, yz, xz$ ) nichtbindend.



MO-Auffüllung durch Valenzorbitale (=  $\Sigma$  Metall-  
elektronen + Ligandelektronen), z.B. 18VE [Mo(CO)<sub>6</sub>]  
[Mo(CO)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> instabil, verliert 1 CO zu 18 VE [Mo(CO)<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>

**18-VE-Regel gilt streng** für Komplexe mit großer Ligandenfeldaufspaltung, d.h. in Komplexen mit Liganden an der Spitze der spektrochemischen Reihe ( $\pi$ -Akzeptor-Liganden wie CO, PF<sub>3</sub>, NO, Olefine, Arene etc.). Der Grund: Involvierung von Metall t<sub>2g</sub> Orbitalen in  $\pi$ -Bindungen erhöht das HOMO-LUMO Gap (MO-Theorie) bzw.  $\Delta_0$  (Ligandenfeld-Theorie), es sei denn, sterische Gründe erzwingen eine Abweichung, z.B. 17VE [V(CO)<sub>6</sub>] existent - kann nicht dimerisieren zu 18VE "[V<sub>2</sub>(CO)<sub>12</sub>]" (V-V).

**Trends der Ligandenfeldaufspaltung:** 3d << 4d < 5d  
Metalle und niedrige Oxidationsstufen (Ladung) < hohe Oxidationsstufen (→ Skriptum "Koordinationschemie")

### **Ausnahmen der 18-VE-Regel:**

Die 18-VE Regel gilt nicht

- bei Komplexen mit geringem HOMO-LUMO Gap bzw.  $\Delta_0$ . Dies sind „**Werner-Komplexe**“ **reinen  $\sigma$ -Donor-Liganden NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O etc.** in denen die Metall t<sub>2g</sub> Orbitale nichtbindend sind
- bei Komplexen mit  $\sigma, \pi$ -DonorLiganden F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> etc., in denen die t<sub>2g</sub> Orbitale in ein bindendes und ein antibindendes Niveau aufspalten mit äußerst geringem HOMO-LUMO Gap zu e<sub>g</sub><sup>\*</sup>.

## Sonderstellung der quadratisch-planaren 16VE Komplexe mit $d^8$ -Elektronenkonfiguration,

z.B.  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Rh}^+$ ,  $\text{Ir}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$

konkret  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ ,  $[\text{AuCl}_4]^-$  etc.

Die Entfernung beider z-axialer Liganden im oktaedrischen Ligandenfeld führt zu einer energetischen Absenkung aller Orbitale mit z-Komponente und einer Anhebung aller Orbitale ohne z-Komponente, wobei das  $d_{x^2-y^2}$  Orbital derart stark energetisch angehoben ist, dass eine Besetzung mit zwei Valenzelektronen eine Destabilisierung als 18 VE Komplex bedeuten würde ( $\rightarrow$  Skriptum "Koordinationschemie").

## Sonderstellung der linearen 14 VE Komplexe mit $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration, z.B. $\text{Ag}^+$ , $\text{Au}^+$ , $\text{Hg}^{2+}$

konkret  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}]$ ,  $[\text{HgMe}_2]$  etc.

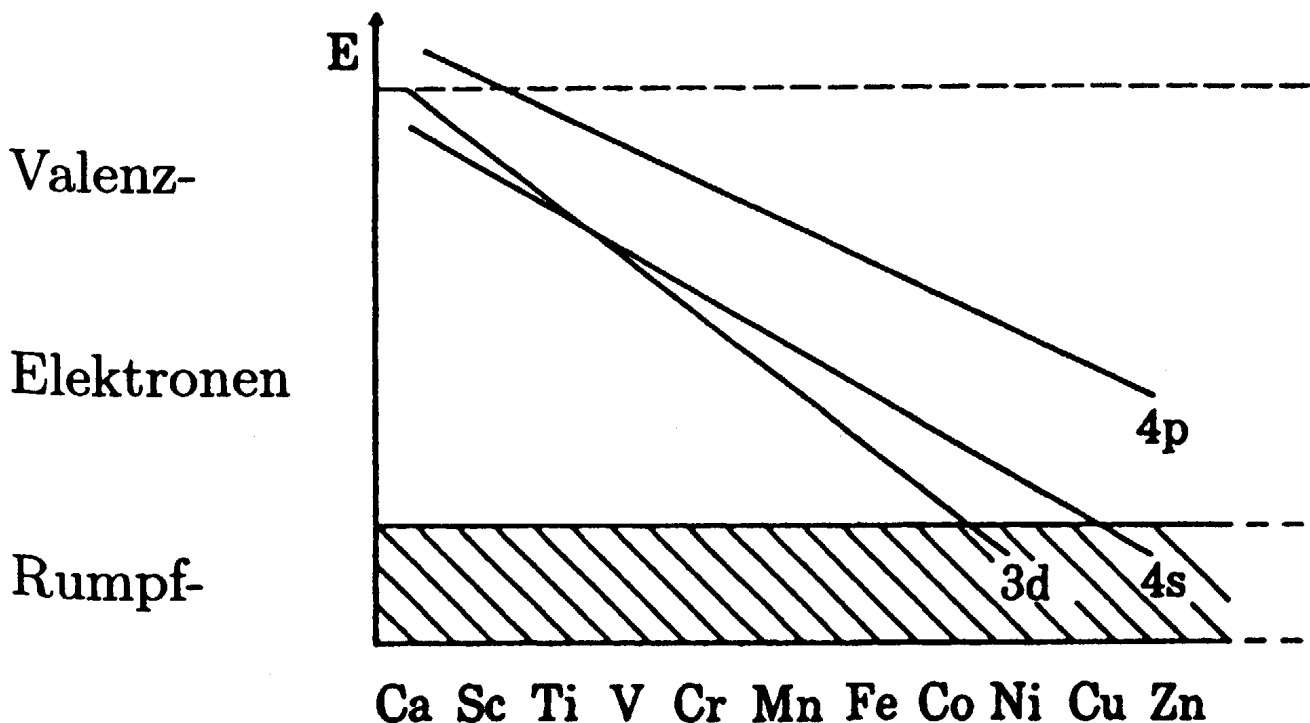
Erklärung über den Trend der **zunehmenden energetischen Separierung** der  $(n-1)d$ -,  $ns$ - und  $np$ -Orbitale bei den  $d$ -elektronenreicheren („späten“) Metallen einer Übergangsmetallreihe:

Mit zunehmender OZ sinken alle Orbitalenergien, da die Valenzelektronen die zusätzliche Kernladung nur unvollständig abschirmen.

Hierbei sinkt die Energie der diffuseren  $(n-1)d$ -Elektronen rascher als die Energien der kompakteren

ns- bzw. np-Elektronen  $\longrightarrow$  die d-Orbitale bekommen in d-elektronenreichen („späten“) Übergangsmetallen zunehmend den Charakter von Rumpfelektronen.

Doch sind nicht alle d-Orbitale entartet bzw. energetisch gleich: Aufgrund der energetischen Nähe der AO ist eine  **$sd_{z^2}$  Hybridisierung** gegenüber der sp-Hybridisierung bevorzugt.

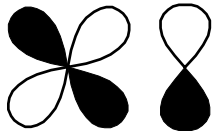


## 4.3 Überblick über die d-Metall-Kohlenstoff-Bindungswechselwirkung

M  L rotationssymmetrisch

$s, p_z, d_z^2 \xleftarrow{\sigma} s, p_z$ -AO  $\pi (a_1)$ -MO

$\sigma$ -dative "Hinbindung"  
besetzte Ligand-Orbitale  
in leere Metall-Orbitale

$p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz} \xrightarrow{\pi} p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz}$ -AO  
 $\pi^*, \sigma^*$ -MO  
 Knotenebene

$\pi$ -retrodative "Rückbindung"  
besetzte Metall-d-Orbitale  
in leere Ligand-Orbitale

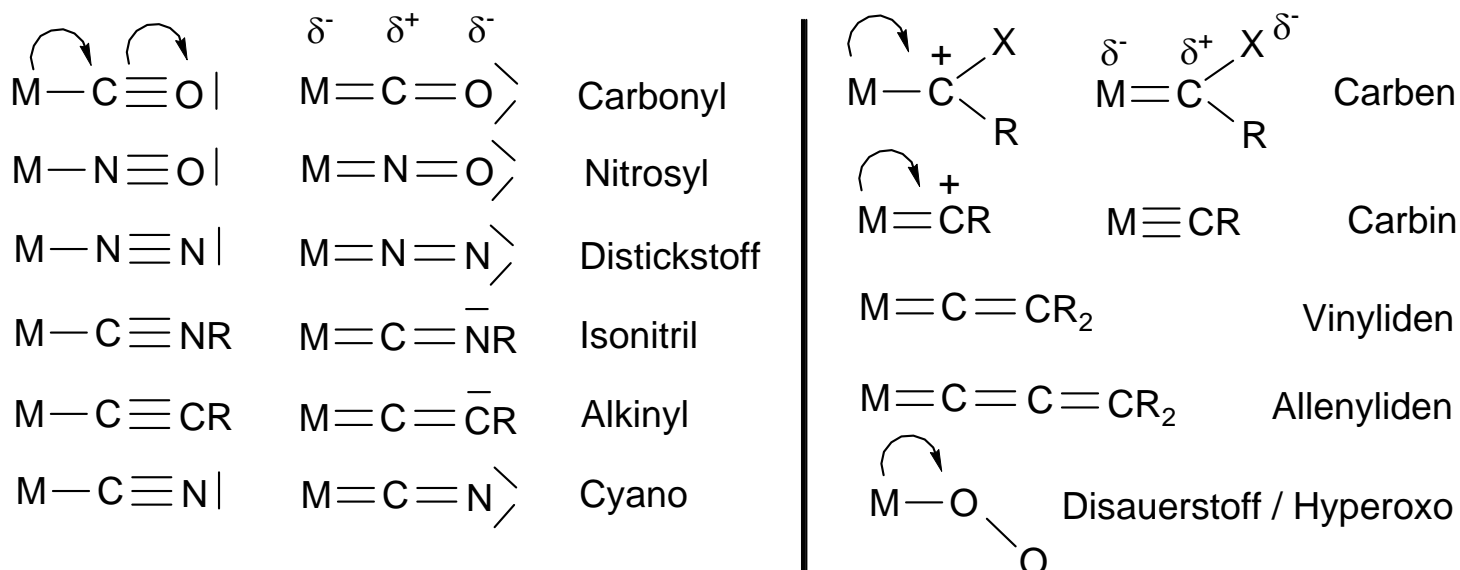
$p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz} \xleftarrow{\pi} p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz}$ -AO  
 $\pi (e_g)$ -MO

$\pi$ -dative "Hinbindung"  
besetzte Ligand-Orbitale  
in leere Metall-d-Orbitale

Alle Liganden besitzen prinzipiell  
 $\sigma$ -Donor-Komponente, darüber hinaus....

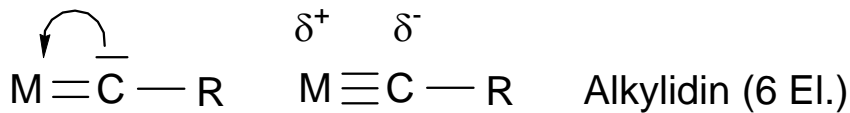
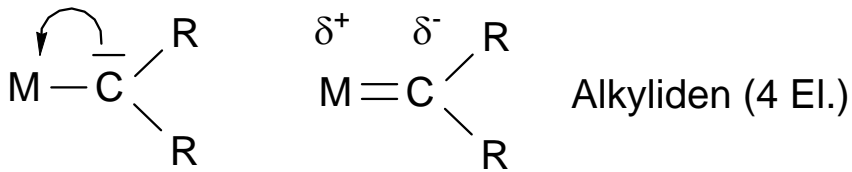
### Die wichtigsten $\pi$ -Akzeptor-Liganden

$\sigma, \pi$ -Bindung zu einem C-Atom (inkl. N- /O-Analoga)

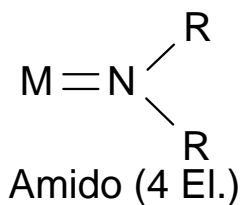


## Die wichtigsten $\pi$ -Donor-Liganden

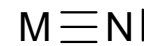
$\sigma, \pi$ -Bindung zu einem C-Atom (inkl. N- /O-Analoga)



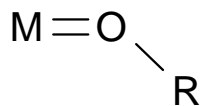
Carbido



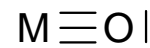
Imido (6 El.)



Nitrido (6. El.)



Alkoxo (6 El.)



Oxo (6 El.)

## Die wichtigsten En- und Enyl-Liganden

$\sigma, \pi$ -Bindung zu mehr als einem C-Atom

Alken:  $\sigma$ -Donor,  $\pi$ -Akzeptor

Alkin:  $\sigma$ -Donor,  $\pi$ -Donor,  $\pi^{(*)}$ -Akzeptor

Dien:  $\sigma$ -Donor,  $\pi$ -Donor,  $\pi^{(*)}$ -Akzeptor

Aren:  $\sigma$ -Donor,  $2\pi$ -Donor,  $\pi^{(*)}$ -Akzeptor

Allyl:  $\sigma$ -Donor,  $\pi$ -Donor,  $\pi^{(*)}$ -Akzeptor

Cyclopentadienyl:  $\sigma$ -Donor,  $2\pi$ -Donor,  $\pi^{(*)}$ -Akzeptor

## 4.4 Wichtige Stoffklassen als Arbeitspferde der d-Metall-organischen Chemie

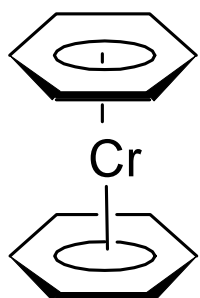
Typische Beispiele:

Homoleptische Organyle  $[MR_n]$  und Basenaddukte L  
 $[TiMe_4(bipy)]$ ,  $NbMe_5$ ,  $WMe_6$ ,  $[PtMe_2(bipy)]$

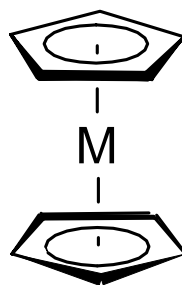
Anionische Coliganden:

Organometallhalogenide  $Me-WCl_5$ , Organometalloxide  
 $Me-Re^{VII}(=O)_3$ , Organometallimide  $CpW^{VI}(=N^tBu)_2Et$   
 (Cyclopentadienyl = Cp =  $\eta^5-C_5H_5$ )

Sandwich-Verbindungen

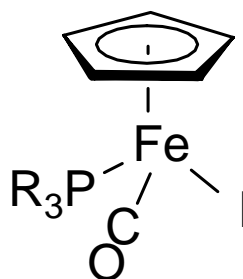
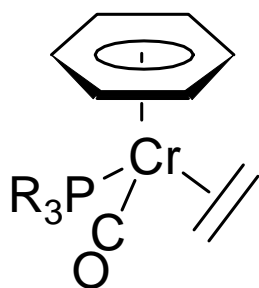


Dibenzolchrom

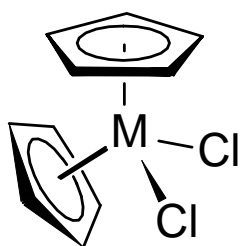


Metallocene  
 $M = V \dots Ni$

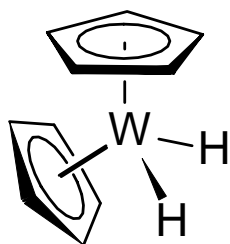
Halbsandwich-Verbindungen



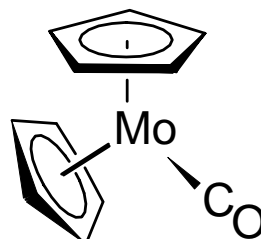
## Abgewinkelte Sandwich-Verb. (engl.: bent metallocenes)



Metallocendichlorid  
M = Ti, Zr, Nb, Mo

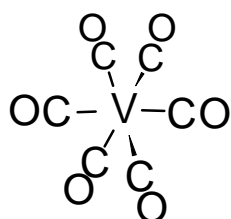
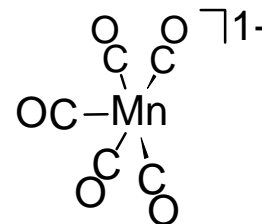
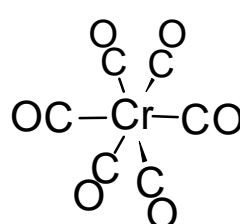
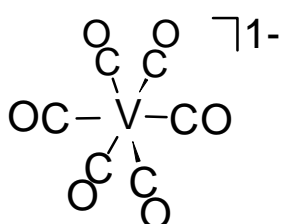
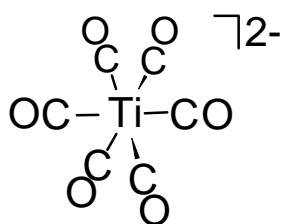


Wolframocen-  
dihydrid

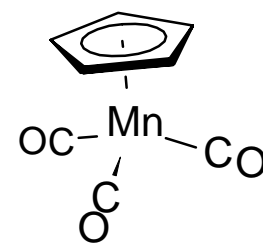
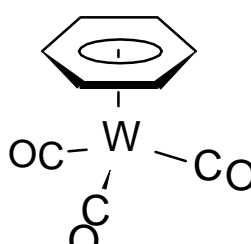
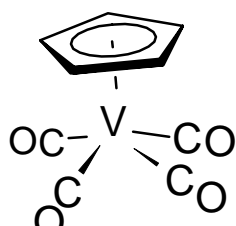
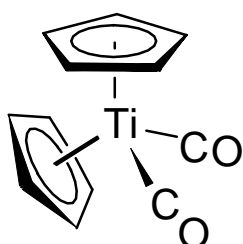
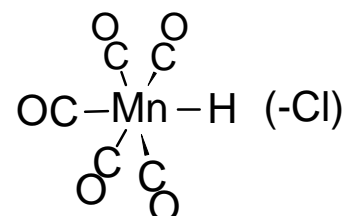
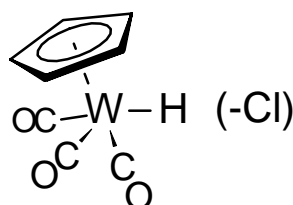
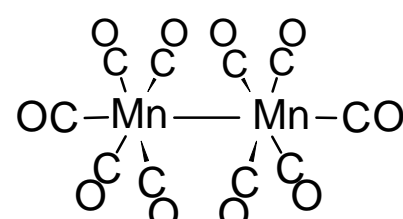
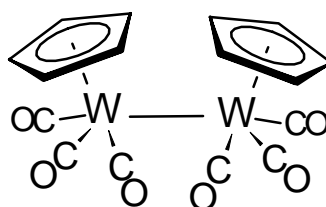


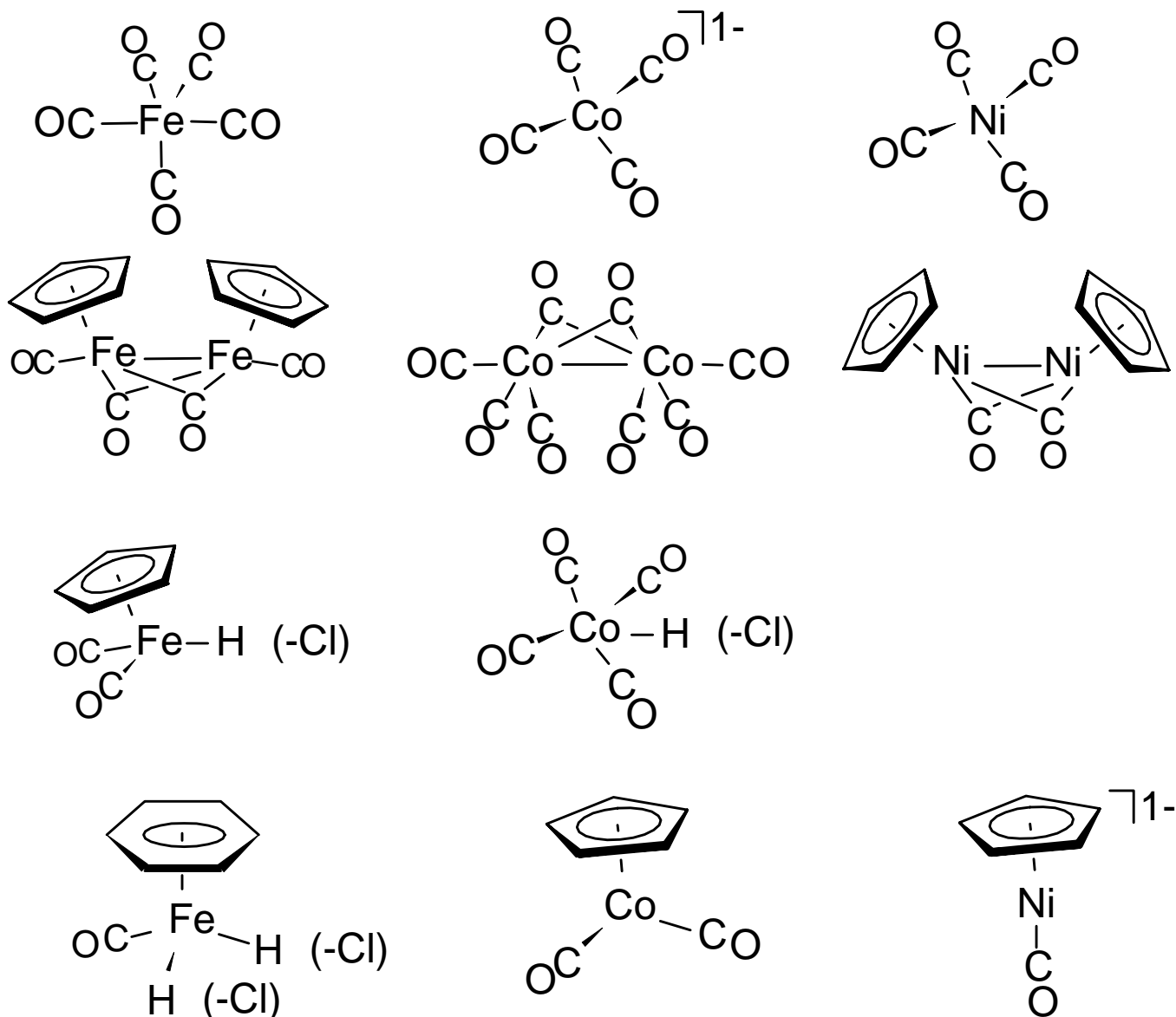
Molybdocen-  
carbonyl

## Carbonyle / Phosphinderivate, Carbonylchloride / -hydride, Cyclopentadienylkomplexe



17 VE

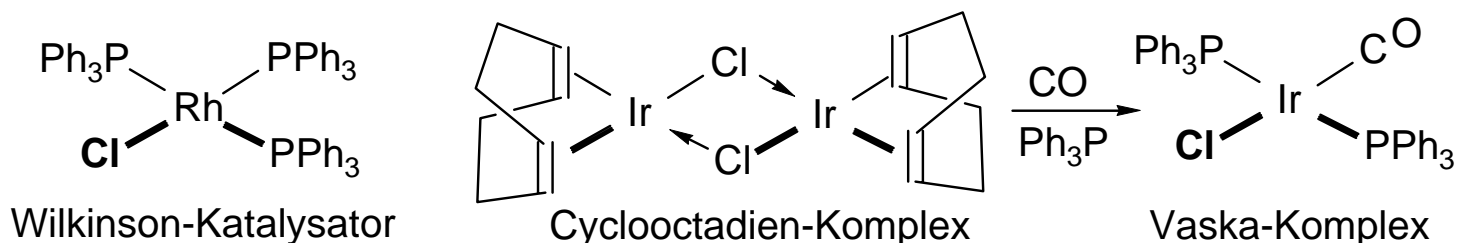




In all diesen Komplexen lässt sich 1 Cp durch (2 CO + 1 X) oder ein CO durch 2 X bzw. 2 H ersetzen, ohne dass sich die Valenzelektronenzahl ändert (ändern tut sich in letzterem Fall die formale Ox.stufe und die KZ).

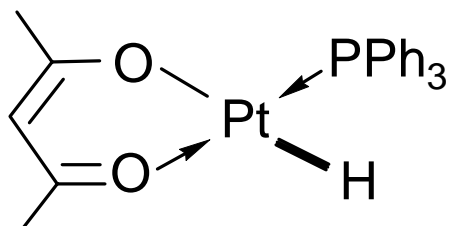
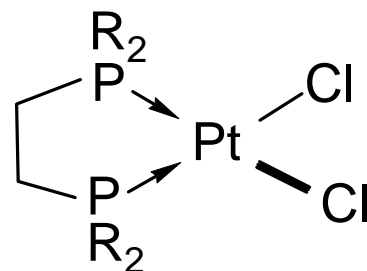
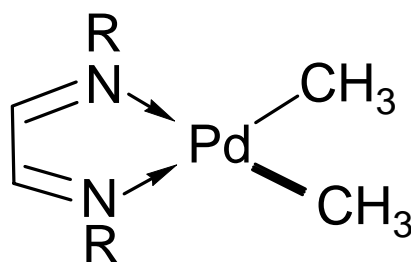
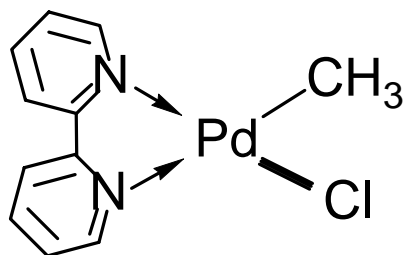
## $d^8$ (16VE) Komplexe vom Typ $L_3MX$

(L = Neutrallig., X = Anion)



## $d^8$ (16VE) Komplexe vom Typ $L_2MX_2$

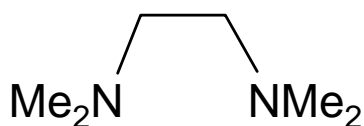
(L = Neutrallig., X = Anion)



Acetylacetonat "acac"

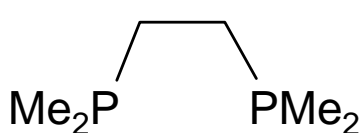
## $\sigma$ -Donor Liganden und $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor Liganden (der kleine, aber entscheidende Unterschied)

reiner  $\sigma$ -Donor  
Stabilisierung von L.-Sre.

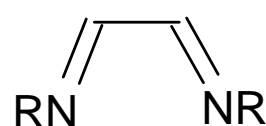


TMEDA

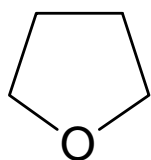
$\sigma$ -Donor /  $\pi^*$ - bzw.  $\sigma^*$ -Akzeptor  
Stabilisierung auch niedriger Ox.stufen



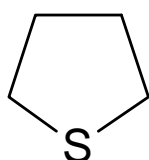
DMPE



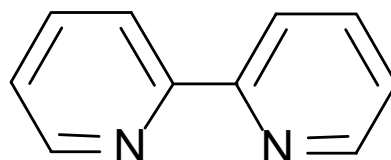
1,4-Diazadien



THF



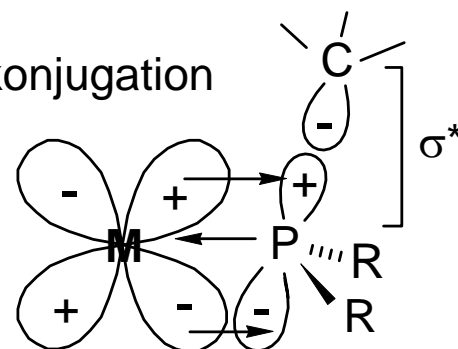
THT



BIPY

(negative) Hyperkonjugation

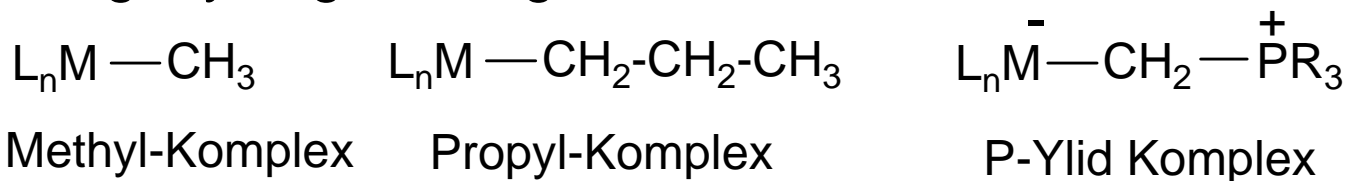
$PR_3$  als Akzeptor



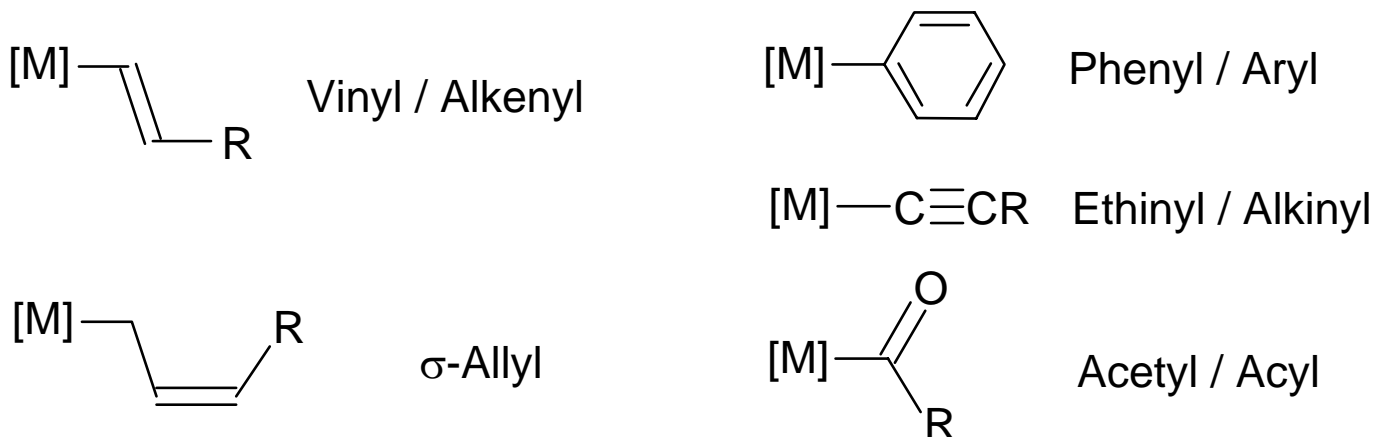
## 5. Liganden mit $\sigma$ -Bindungen zu einem C-Atom

### 5.1 Alkylverbindungen, P-Ylide

Als reine  $\sigma$ -Donor-Kohlenstoff-Liganden lassen sich lediglich Alkyl-Liganden auffassen. Andere Organylradikale, deren C-Haftatom Teil eines  $\pi$ -Systems ist, besitzen zumindest schwachen  $\pi$ -Akzeptor-Charakter, werden aber in der Regel zu den  $\sigma$ -Organyl-Liganden gerechnet:



### 5.2 C-Atom Teil eines $\pi$ -Systems (Aryl, Alkenyl, Alkynyl, $\sigma$ -Allyl, Acyl)



### Darstellungsmethoden für $\ddot{U}M$ -Alkyle

Die wichtigsten Methoden wurden in der Einführung anhand von Beispielen behandelt:

1. Transmetallierungsreaktion: Organylrest wird vom unedleren auf das edlere Metall übertragen
2. Hydrometallierung (Olefin-Insertion in M-H)

3. Oxidative Addition von C-X und C-H Bindungen an

14/16 VE Species

4. 18 VE Carbonylmetallat und anderer „Metall-Basen“ + Alkylhalogenid

Bei **ÜM-Arylen** auf Methode 1 + 3 beschränkt.

## Eigenschaften und Stabilisierung von ÜM- $\sigma$ -Organyle

Reine „homoleptische“ ÜM –Alkyle oder Aryle sind eher selten anzutreffen. Dies liegt nicht an der thermodynamischen Instabilität, sondern an der kinetischen Labilität dieser Verbindungen: Wenn nicht andere  $\sigma, \pi$ -Donor-/  $\pi$ -Akzeptor-Liganden die Zerfallswege niedriger Barriere blockieren, so zerfallen ÜM-Alkyle über Homolyse,  $\alpha$ - und insbesondere  $\beta$ -H-Eliminierung i.d.R. zu stabileren Produkten.

Beispiele für homoleptische, elektronisch nicht abgesättigte Alkyle:

8 VE:  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ , 10 VE:  $\text{TaMe}_5$ , 12VE:  $\text{WMe}_6$ .

## Blockierung der Zerfallswege

**a) durch weitere  $\sigma$ -Donorliganden**

$[\text{TiMe}_4]$  (Zers.  $-40^\circ\text{C}$ , bimolekular über  $\alpha$ -H-Abstraktion),

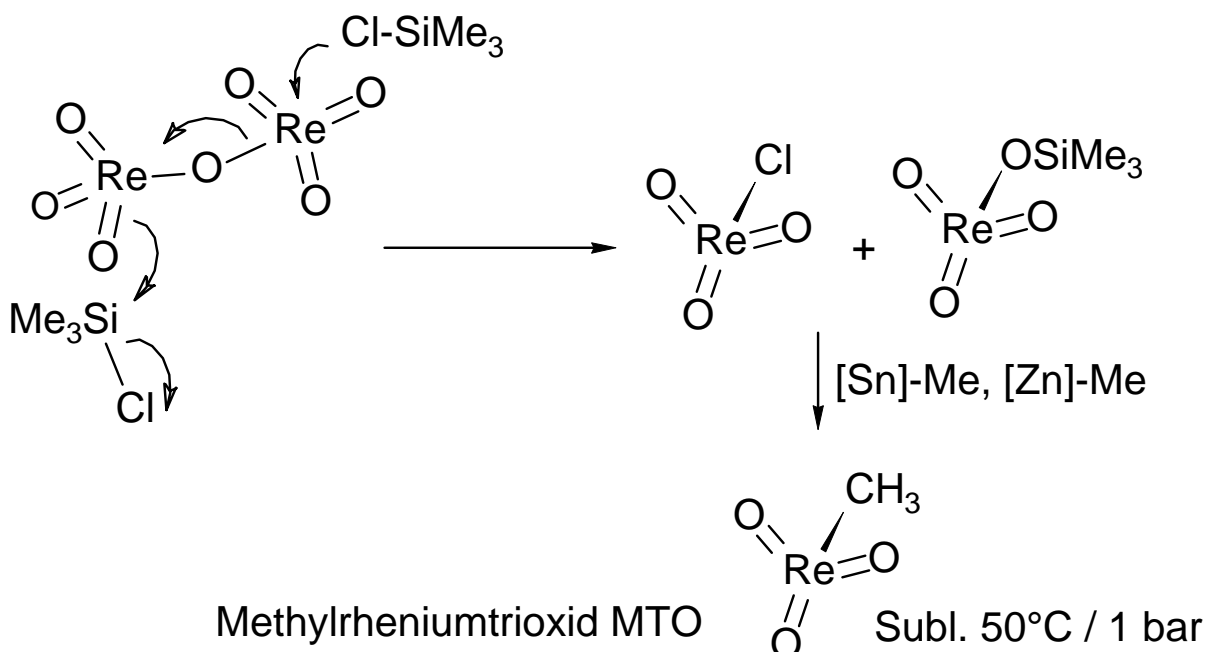
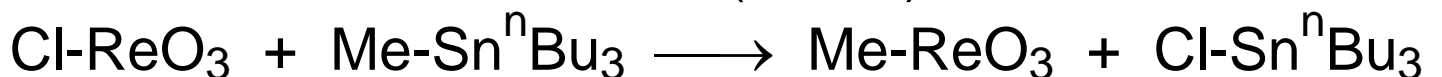
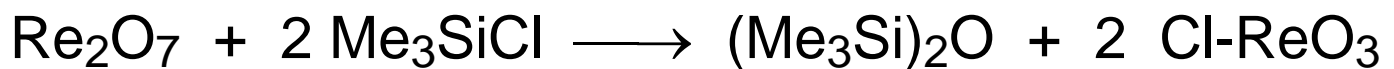
[TiMe<sub>4</sub>(bipy)] stabil bei Raumtemp., ebenso  
Phosphan-Addukte

### b) durch $\pi$ -Donor-Liganden

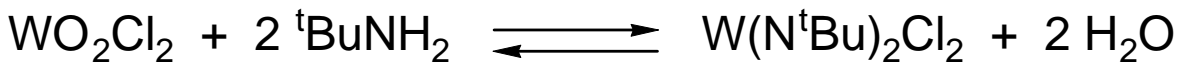
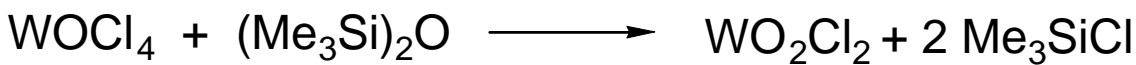
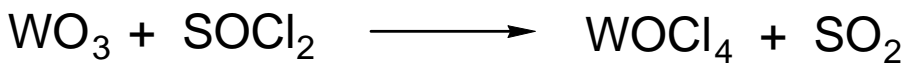
Auch  $\pi$ -Donor-Liganden können unbesetzte Metall-Akzeptororbitale in  $\pi$ -Bindungen mit diesen Co-liganden involvieren, so dass sie nicht mehr empfänglich für die agostische WW mit der  $\beta$ -CH-Bindung sind (siehe Einleitung).

R-TiX<sub>3</sub> thermische Stabilität nimmt drastisch zu von  
X = Me < Cl < OR < NR<sub>2</sub>)

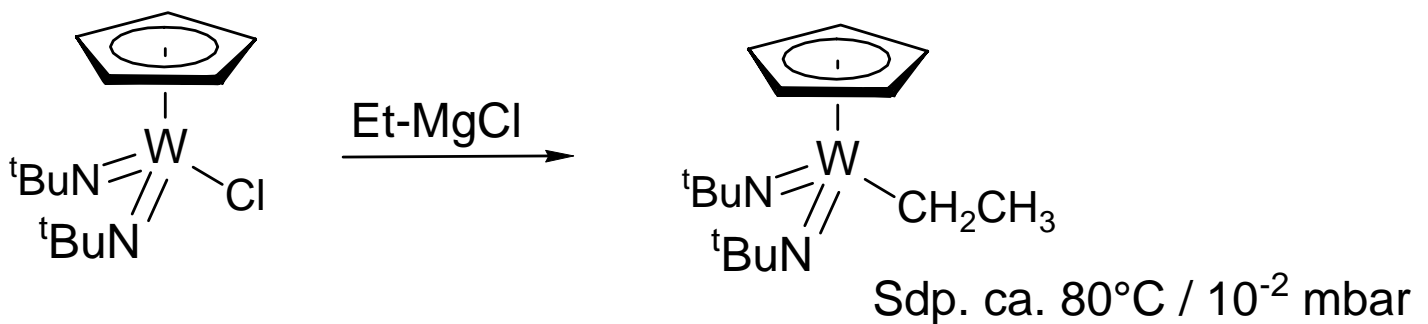
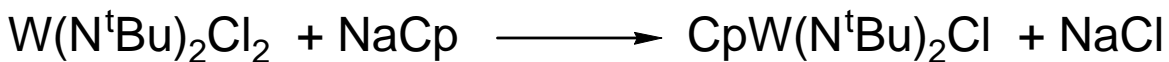
Synthesen kovalenter Organometall-Oxide /-Imide:



Anwendung als Oxidationskatalysator



$\text{H}_2\text{O}$  wird mit  $\text{NR}_3$  /  $\text{TMSCl}$  aus Gl.gew. entfernt



Anwendung in der CVD von Wofram-nitrid Keramik

### c) durch $\pi$ -Akzeptorliganden

und durch Erhöhung der Gruppenelektro negativität in Perfluoralkyl-Verbindungen

Kinetisch stabile Alkyle:



**d) durch Abwesenheit von  $\beta$ -ständigen H-Atomen  
im Alkylrest:**

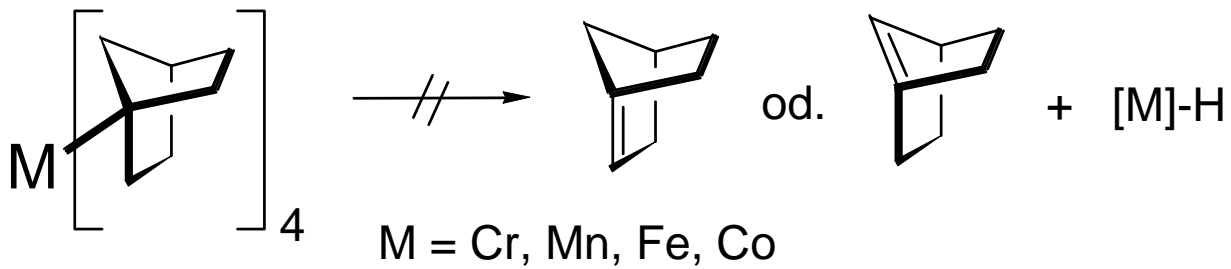
M-CH <sub>2</sub> -R	R=H	Methyl
	R=Ph	Benzyl
	R= <sup>t</sup> Bu	Neopentyl
	R=SiMe <sub>3</sub>	Sila-neopentyl

Beispiele:

[TiEt <sub>4</sub> ]	Zers. > -80°C, intramol. $\beta$ -H-Abstr.
[TiMe <sub>4</sub> ]	Zers.-40°C, bimol. $\alpha$ -H-Abstr.
[Ti(CH <sub>2</sub> - <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ]	stabil, Smp 90°C
[ZrMe <sub>4</sub> ]	Zers.- 15°C, bimol. $\alpha$ -H-Abstr.
[ZrPh <sub>4</sub> ]	nicht existent
[Zr(CH <sub>2</sub> -Ph) <sub>4</sub> ]	stabil, Smp.132°C

**e) durch sterische Hinderung der  $\beta$ -H-Eliminierung,**  
insbesondere bei Organylen, deren  
Eliminierungsprodukt (Olefin) ein sp<sup>2</sup>-Brückenkopffatom  
besitzen würde (kontra Bredtsche Regel).

Beispiel: Kinetisch inerte , homoleptische Norbornyl-  
Komplexe der seltenen Oxidationsstufe +4:



## 6. Liganden mit $\sigma, \pi$ -Bindungen zu einem C-Atom

### 6.1 Carbonyl-, Thiocarbonyl- und Isonitril-Komplexe

Wichtigste Verfahren zur Darstellung von Metallcarbonylen:

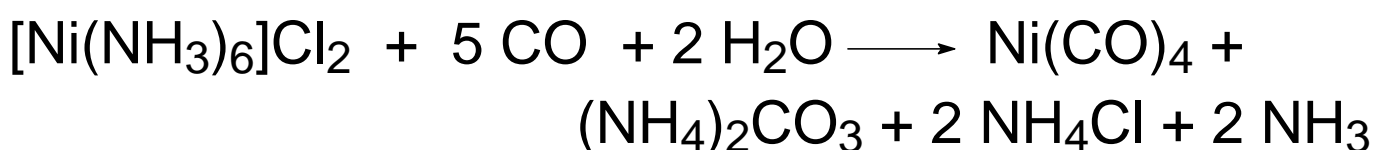
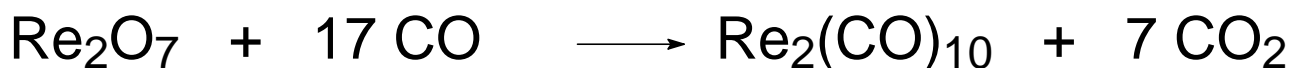
**Metall (Metallstaub, Metalldampf) + CO:**

Fe, Ni etc. Mond-Verfahren zur Nickelraffination:



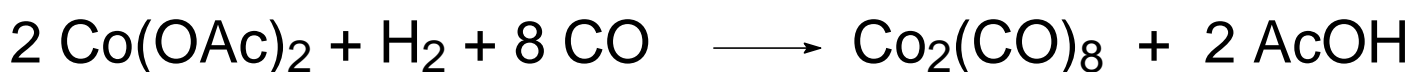
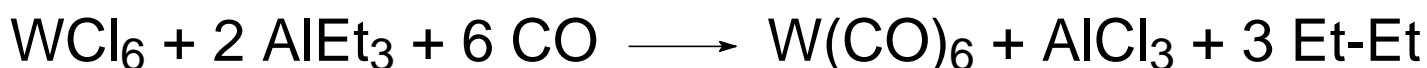
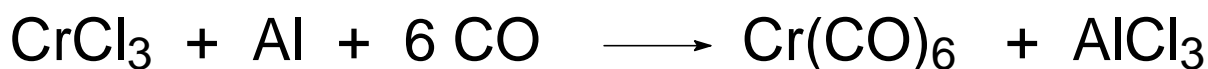
**CO als Reduktionsmittel:**

OsO<sub>4</sub>, Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, RuCl<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, Ni<sup>2+</sup> etc.



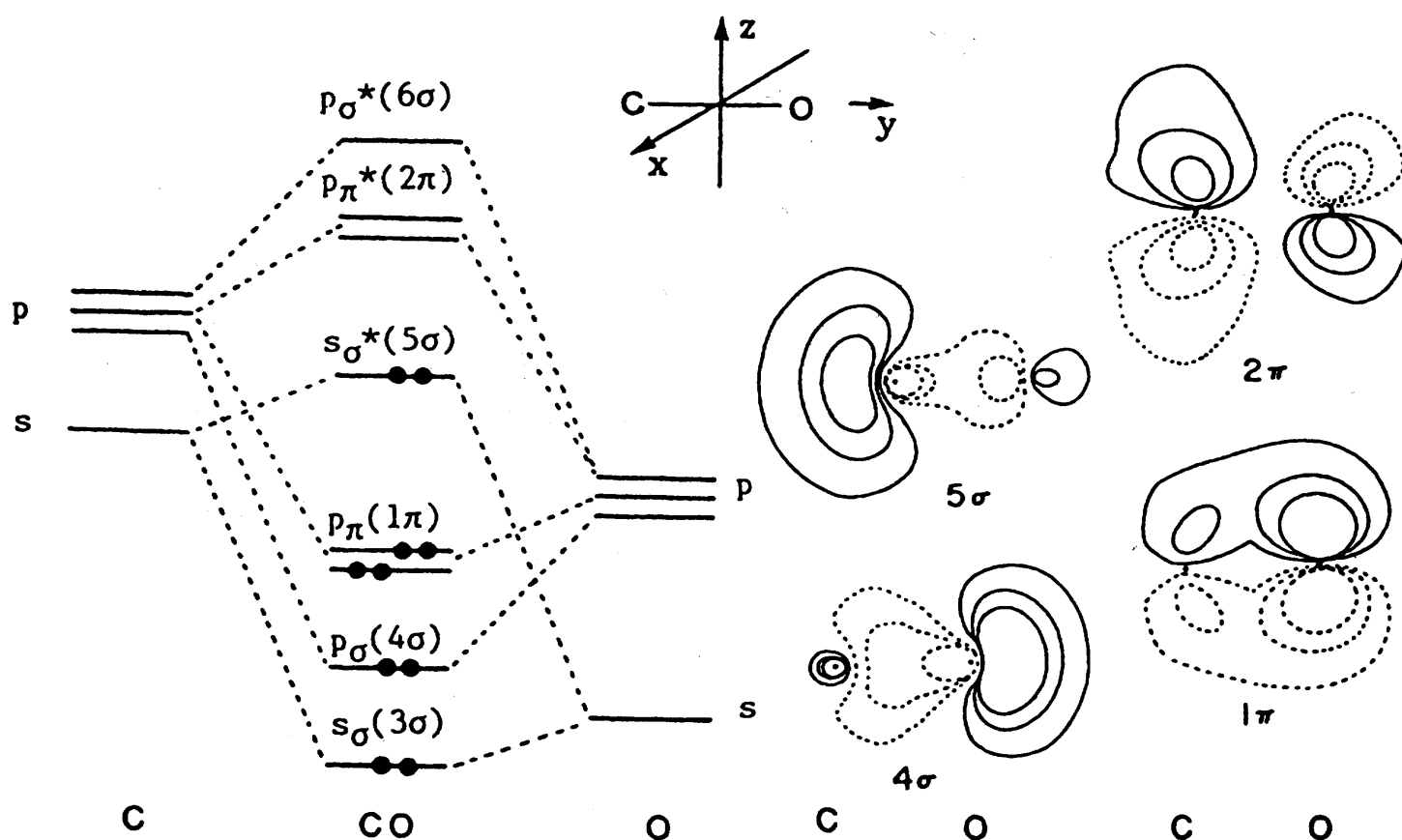
**Aluminium, Aluminiumalkyle oder Wasserstoff als Reduktionsmittel:**

Halogenide, Acetate, Acetylacetonate



## Bindungsverhältnisse der M-CO Bindung

MO des freien CO: (nur Valenzelektronen,  $1\sigma$  ( $\sigma$ ) und  $2\sigma$  ( $\sigma^*$ ) unberücksichtigt)



Betrachtung des MO  $5\sigma$  (HOMO) als nichtbindend bzw. schwach antibindend:  $\rightarrow$  Depopulation in  $\text{CO}^+$  oder durch Koordination an reine  $\sigma$ -Akzeptoren ( $\text{Ag}^+$  oder  $\text{H}^+$ ) führt zur  $\text{C}\equiv\text{O}$  Bindungsverstärkung:

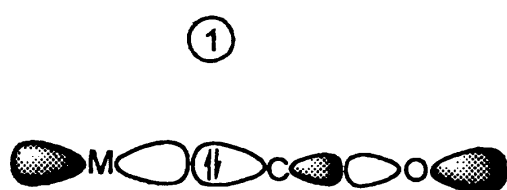
$\nu(\text{C-O})$  Streckschwingung ( $\text{cm}^{-1}$ )

CO 2143

H <sub>3</sub> B-CO	2164	terminale CO: 1800-2200
CO <sup>+</sup>	2184	verbrückende CO: 1700-1850
[Ag(CO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	2196	
[H-CO] <sup>+</sup>	2248	

## Metall-koordiniertes CO:

Die  $\pi$ -Rückbindung M $\rightarrow$ CO ( $\pi^*$ , LUMO) (3) dominiert i.a. über  $\sigma$ - (1) u.  $\pi$ - (2) Donor-Komponenten.

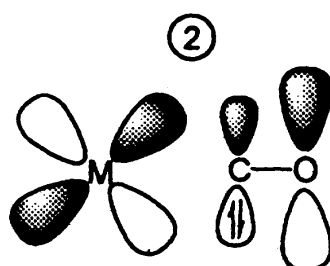


M(s)  $\leftarrow$  CO(5 $\sigma$ )  
 $\sigma$ -Donor-WW  
 „Hinbindung“

Bind. ord. M-C: nimmt zu

Bind. ord. C-O: [nimmt zu]

$\nu_{\text{CO}}$ : nimmt zu

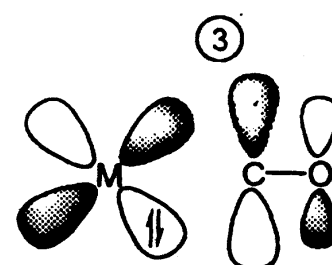


M( $\pi$ )  $\leftarrow$  CO(1 $\pi$ )  
 $\pi$ -Donor-WW  
 „Hinbindung“  
 (oft vernachlässigt)

nimmt zu

nimmt ab

nimmt ab



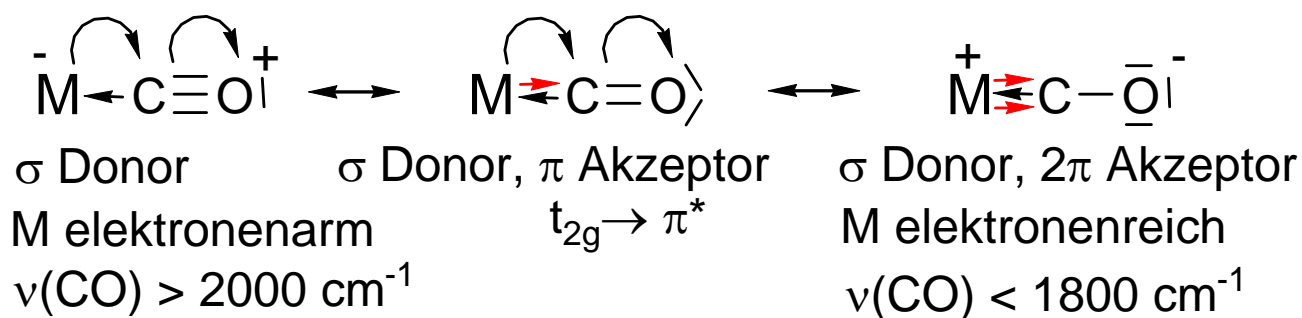
M( $\pi$ )  $\rightarrow$  CO(2 $\pi$ )  
 $\pi$ -Akzeptor-WW  
 „Rückbindung“

nimmt zu

nimmt ab

nimmt ab

## Valenzstrich-Beschreibung:



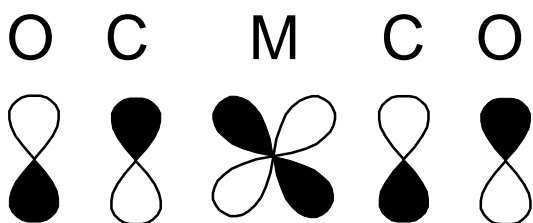
vgl. Serie isoelektron. 18 VE Komplexe /  $\nu(\text{C-O})$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090		
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	2000	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	2060
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	1890
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1748	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	1790

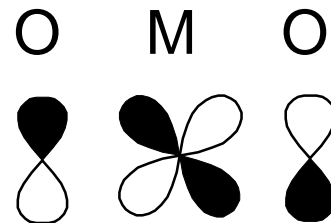
### Trends:

Zu den späten ÜM hin werden die d-Elektronen zunehmend stärker an den Kern gebunden (abnehmende Abschirmung der Kernladung, Atomradien!). Infolge dessen sinkt zunehmend auch die Fähigkeit der späten ÜM zur  $\pi$ -Rückbdg. (insb. Cu und Zn Gruppe).

Gemieden werden trans-Bindungssituationen, in denen Ligandorbitale von  $\pi$ -Symmetrie in ihrer  $\pi$ -WW. mit demselben Metall-d-Orbital ( $t_{2g}$ ) konkurrieren:



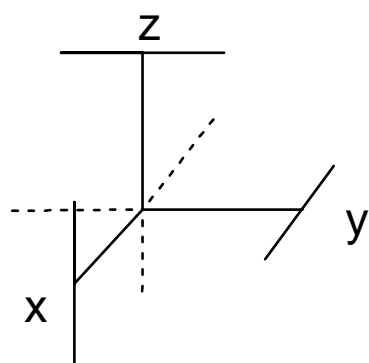
trans  $\pi$ -Acceptorliganden



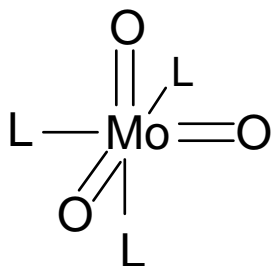
trans  $\pi$ -Donorliganden

### Konsequenz:

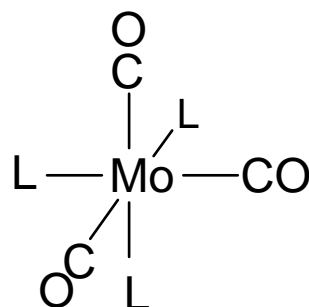
In  $\text{L}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$  und  $\text{L}_3\text{Mo}(\text{O})_3$  nehmen die drei  $\pi$ -Akzeptor bzw.  $\pi$ -Donorliganden die faciale Anordnung ein:



Orientierung  
Ligand  $\pi^*$  Orb.



fac-Mo(O)<sub>3</sub>L<sub>3</sub>  
18VE d<sup>0</sup>

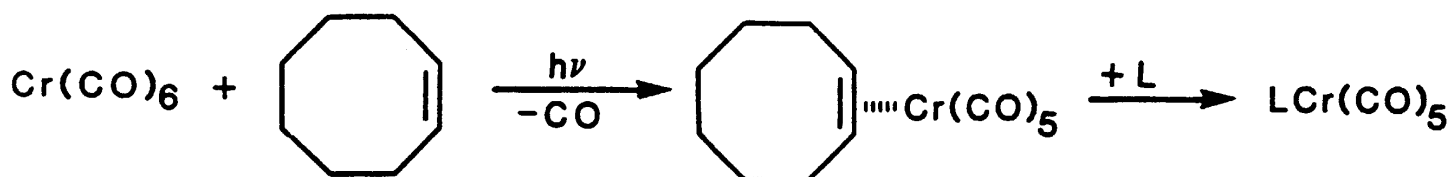
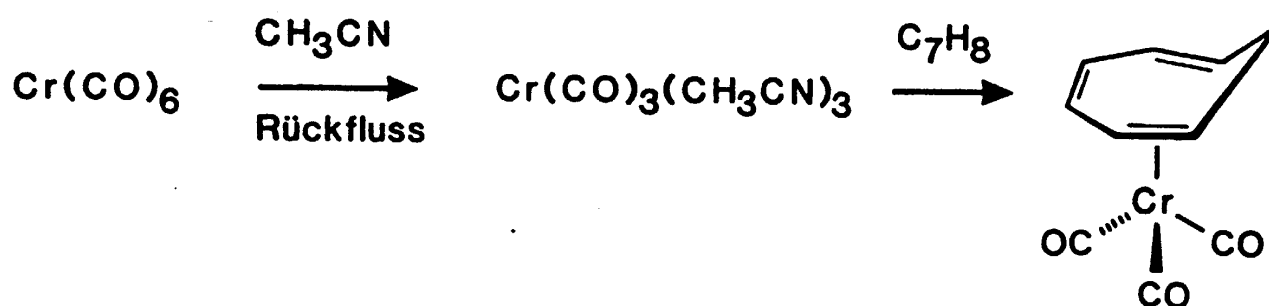


fac-Mo(CO)<sub>3</sub>L<sub>3</sub>  
18VE d<sup>6</sup>

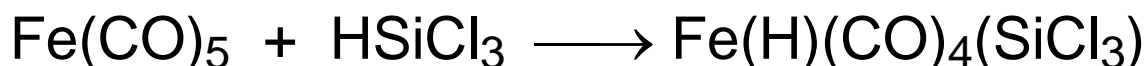
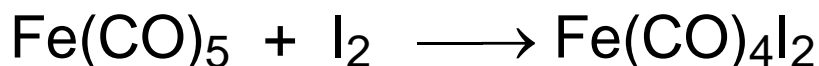
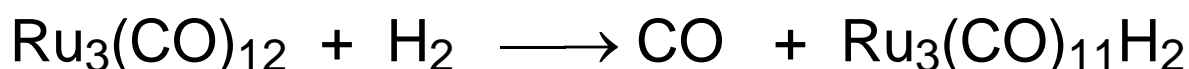
L = NR<sub>3</sub>: Null  $\pi$ -Bindungsanteil → trans-ständiger O / CO Ligand höherer  $\pi$ -Bindungsanteil → kürzere M-O / M-C Bdg., längere C-O Bdg., niedrigere  $\nu$ (CO).

## Typische Reaktionen von Carbonylkomplexen:

1) **Substitution über labile Solventospezies** (thermisch oder photochemisch gebildet): z.B.  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  ( $\text{L} = \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{THF}, \text{MeCN}, \text{Cycloocten}$  etc.):



2) **Oxidative Decarbonylierung:** (2X ersetzen ein CO)



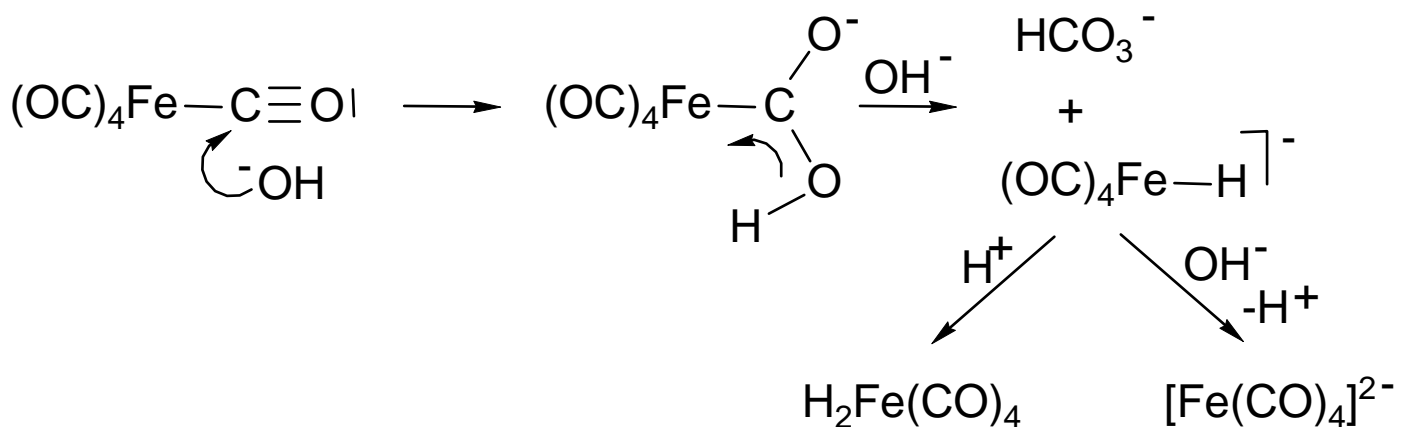
3) **Nucleophiler Angriff am Carbonyl-Kohlenstoffatom:**

Starke Basen  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{R}^-$ ,  $\text{NR}_2^-$  etc. greifen den Carbonylliganden am C-Atom an. Es bildet sich ein

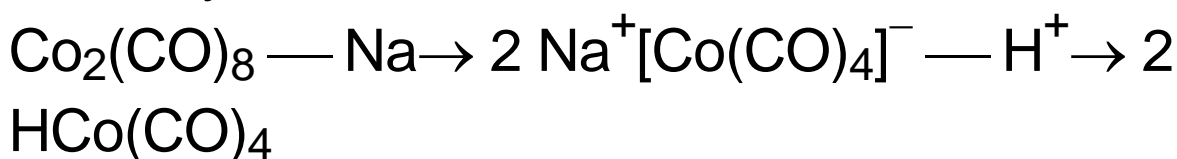
anionischer At-Komplex  $[M]-C(O)Nu$   
 (Hydroxycarbonyl-, Formyl-, Acyl-, Carbamoyl-) der  
 zerfallen kann (s.u. Hieber'sche Basenreaktion) oder  
 mit Elektrophilen abgefangen werden kann (s.u.  
 ambidenten M / O Nucleophil, Fischer-Carben-  
 Komplex-Synthese).

### Hieber'sche Basenreaktion:

Die Hieber'sche Basenreaktion mit  $OH^-$  ist der  
 gängigste, klassische Einstieg in die Carbonylmetallat-  
 und Carbonylmetallhydrid-Chemie. Nach dem  
 Basenangriff folgt eine Disproportionierung unter  $\beta$ -H-  
 Abstraktion:



Weitere wichtige Zugangswege zu Hydridokomplexen:  
 Reduktion von Carbonylen + Protonierung der  
 Carbonylmetallate:

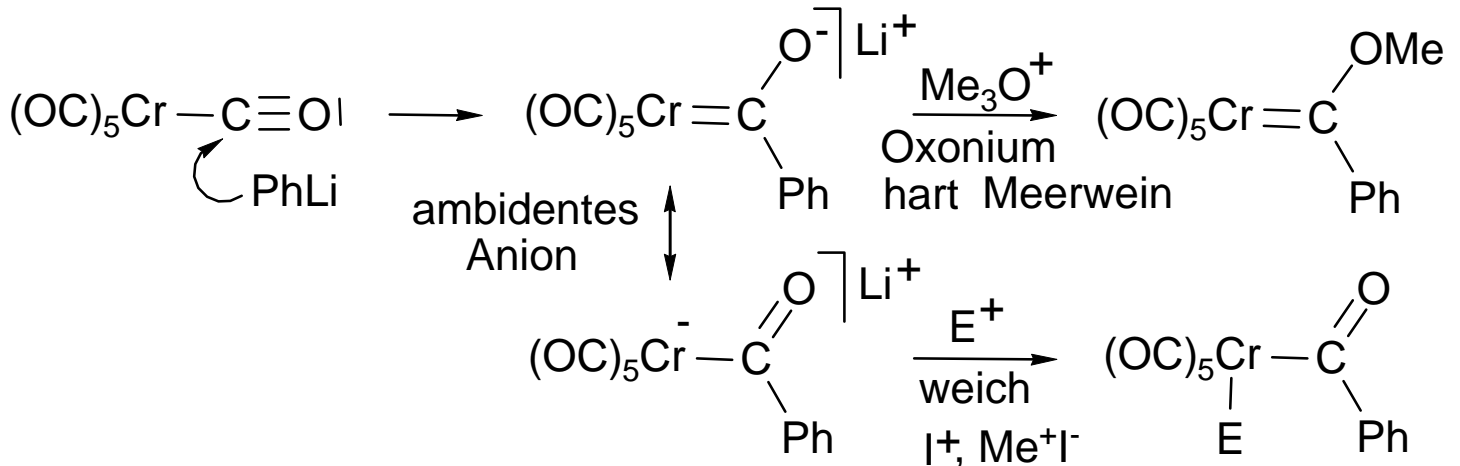


Oxidation von Carbonylen  $\rightarrow$  Subst. von X durch H  
 $Fe(CO)_5 \xrightarrow{I_2} Fe(CO)_4I_2 \xrightarrow{NaBH_4} H_2Fe(CO)_4$

Spaltung von M-M durch H<sub>2</sub>



## Fischer-Carben-Komplex-Synthese:



## Chemische Verwandte von CO

### Thiocarbonyl-Komplexe (Seleno-, Tellurocarbonyl):

Vergleich CO vs. CS:

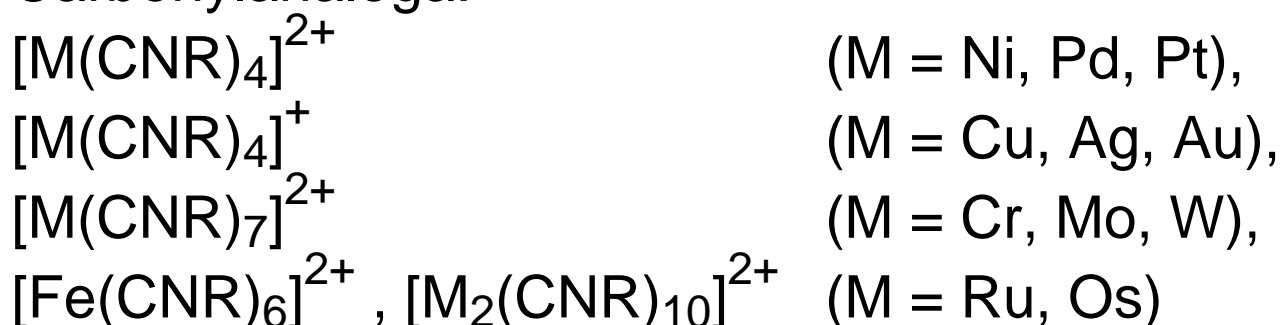
- freies CS instabil, Synthese:  $[\text{M}(\text{CO})_n]^{2-} + \text{Cl}_2\text{CS}$  u.a.
- CS ist der bessere  $\pi$ -Acceptor, vgl. Bindungslängen
- in CS-Komplexen überwiegen Grenzformen mit C=S und C-S Bindung
- in CS-Komplexen ist die  $\pi$ -Donor-Komponente stärker ausgeprägt als bei CO
- CS bevorzugt vor CO die  $\mu$ -Brückenposition zwischen zwei Metallzentren

### Isonitril-Komplexe:

Vergleich CO vs. CNR:

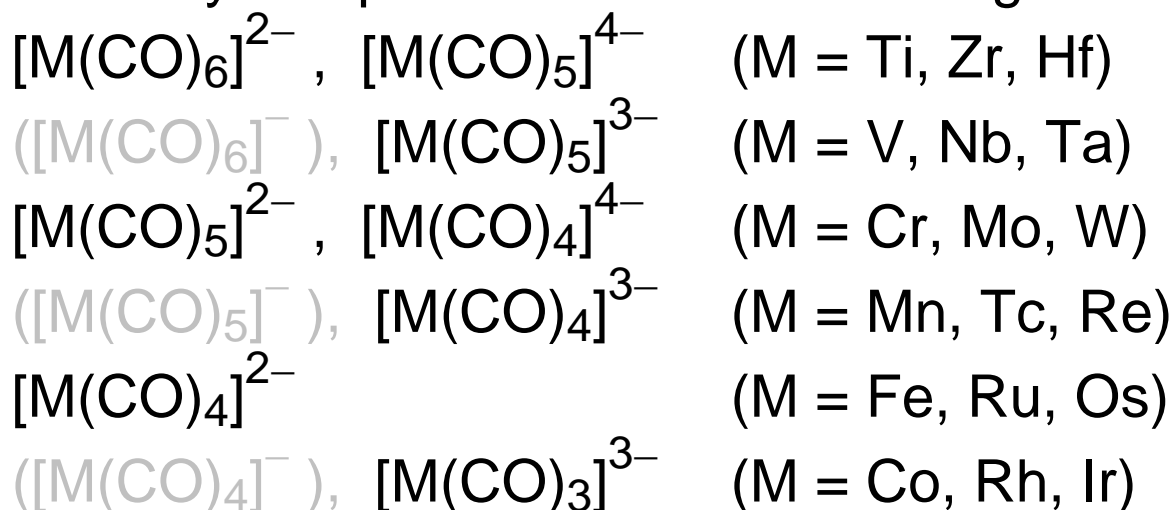
- freies CNR reaktiver als CO, vgl. Dipolmoment  
 $\text{PhNC}^{\delta-}$  3.44 vs.  $\text{OC}^{\delta-}$  0.1 Debye.
- CNR ist der bessere  $\sigma$ -Donor und schlechtere  $\pi$ -Akzeptor, wobei der Rest R entscheidenden Einfluß hat. Daher führt die Substitution von CO durch CNR i.a. zu einer Zunahme der Elektronendichte am Metallzentrum. Konsequenz: bessere Stabilisierung höherer Oxidationsstufen, schlechtere Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen

- Kationische 18 VE Isonitrilkomplexe ohne stabile Carbonylanaloga:



- Anionische (höhergeladene) 18 VE

Carbonylkomplexe ohne Isonitrilanaloga:



- CO geht bevorzugt vor CNR in die Brückenposition

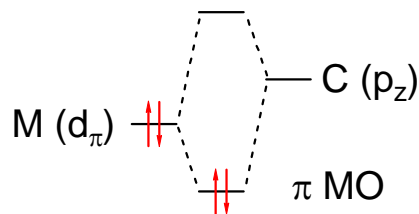
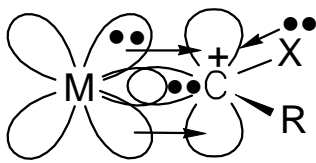
## 6.2 Carben- bzw. Alkyliden-Komplexe

Formale Unterscheidung der beiden Extremfälle der  $\pi$ -Elektronendichte-Verteilung, Übergang fließend:

**Fischer-Carben (M-substituiertes Carbeniumion)**

**Schrock-Alkyliden (M-substituiertes Carbanion)**

Singulett-Carben  $\text{CHX}$  ( $\text{X} = \text{Hal}, \text{OR}, \text{NR}_2$ ) + Metall- $\pi$ -Base



**Fischer-Carben-Komplex:**

besetzte Metall-d-Orbitale  
+ besetzte X Orbitale

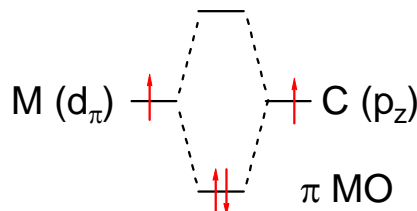
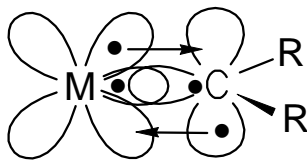
stabilisieren Carbeniumion

M niedrige formale Ox.stufe ( $d^6 - d^{10}$ )  
d-elektronenreiche, späte ÜM  
 $\pi$ -Akzeptor-Coliganden am M

HOMO besitzt Metallcharakter M  
Metall wird von  $\text{E}^+$  angegriffen

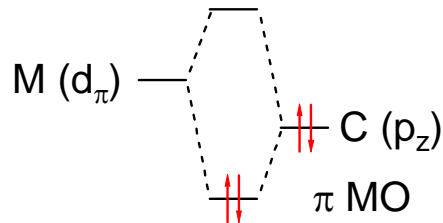
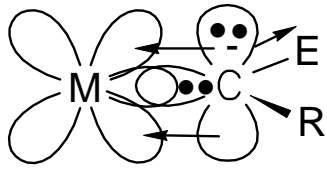
LUMO besitzt Ligandcharakter  
C wird von Nu angegriffen

Triplett-Carben  $\text{CR}_2$  + Triplett-M-Diradikal



M mittlere formale Ox.stufe  
M=C unpolar

Carbodianion  $[C(E)R]^{2-}$  + Metall- $\pi$ -Säure  $M^{2+}$



### Schrock-Alkylden-Komplex:

leere Metall-d-Orbitale

+ leere E Orbitale

$E = -CR_3, -SiR_3, -PR_3^+$

stabilisieren Carbanion

M hohe formale Ox.stufe ( $d^0 - d^2$ )  
d-elektronarme, frühe UM  
 $\pi$ -Donator-Coliganden am M

HOMO besitzt Ligandcharakter C  
Ligand wird von  $E^+$  angegriffen

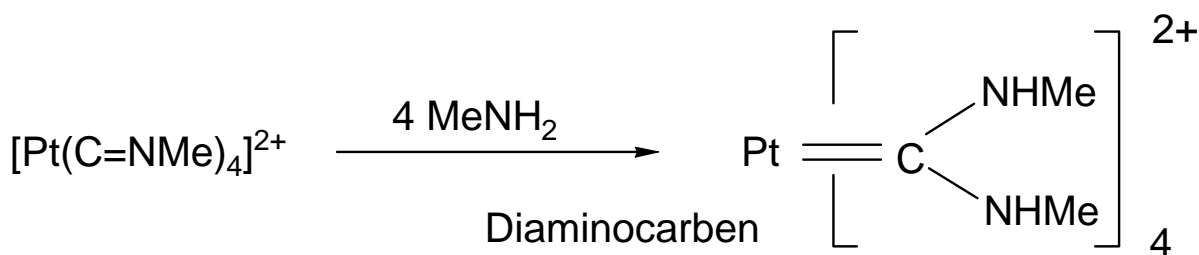
LUMO besitzt Metallcharakter  
Metall wird von Nu angegriffen

### Synthese von Fischer-Carben-Komplexen:

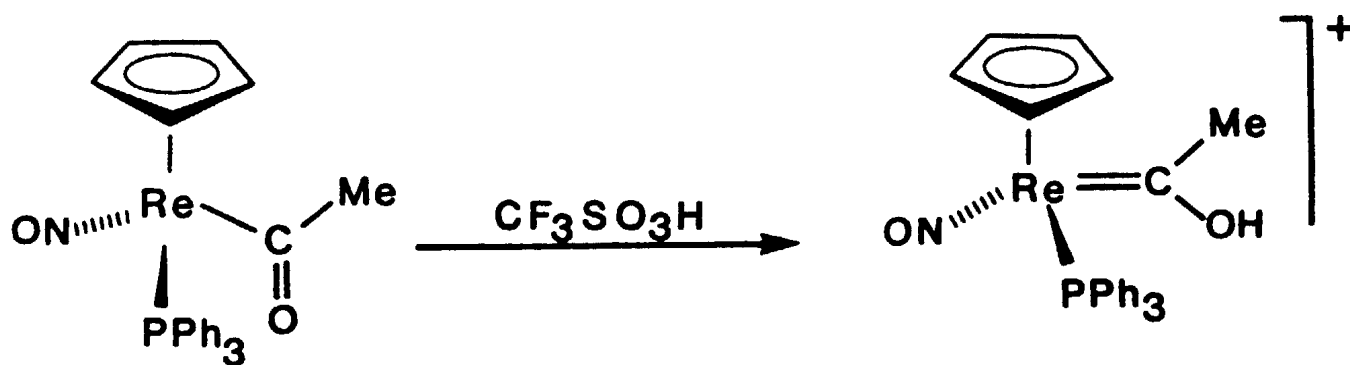
- Nucleophiler Angriff am Carbonyl C -

Addition von  $RLi$  + Elektrophil an CO bzw. CNR Ligand  
(siehe oben, klassische Synthese)

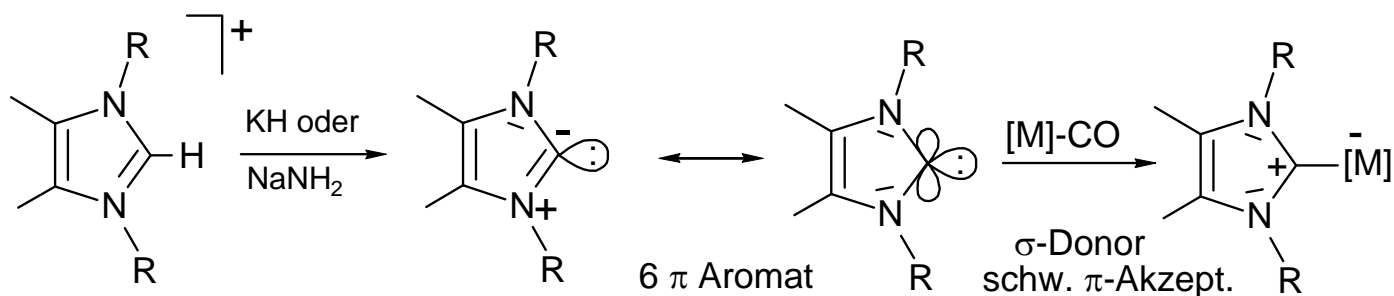
Addition von  $H-OR$  oder  $H-NR_2$  an CO bzw. CNR  
Ligand (bevorzugt in kation. Spezies):



Protonierung / Alkylierung von neutralen Acyl-Komplexen:



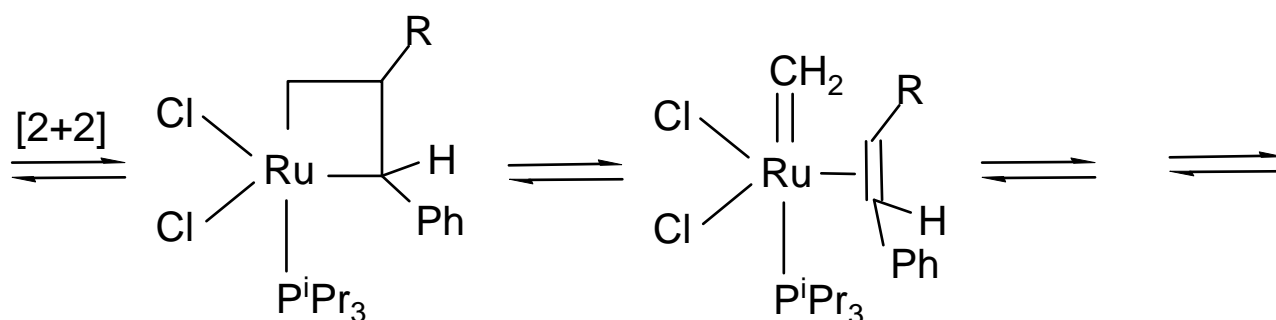
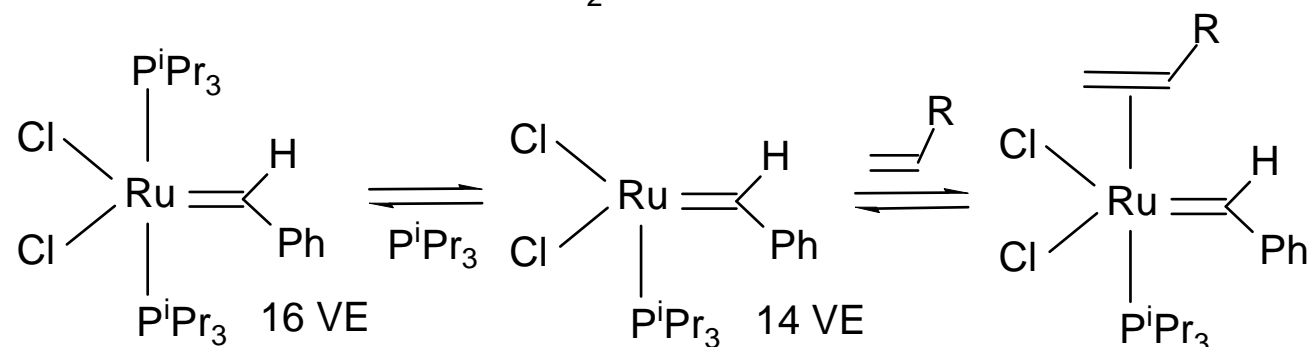
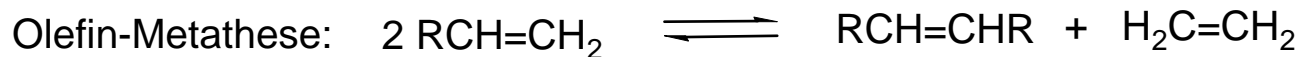
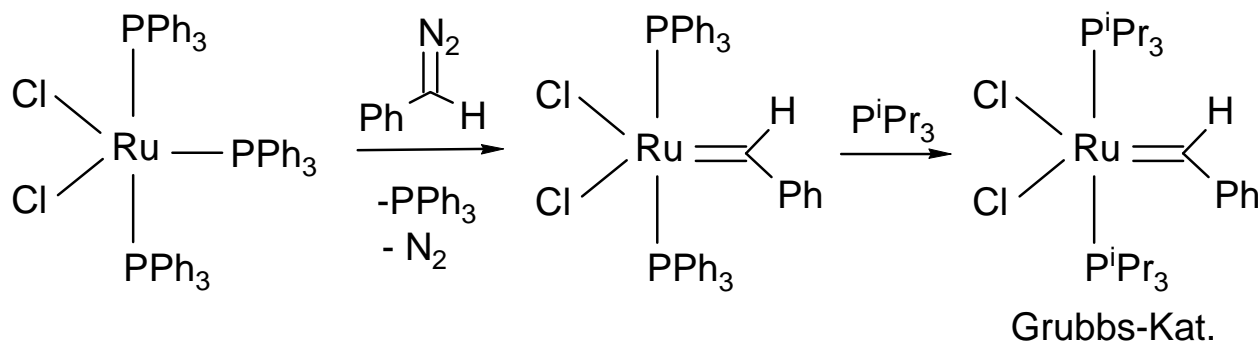
Über isolierte, nucleophile Arduengo-Carbene, ,  
gebildet durch Deprotonierung von Imidazolium-  
Salzen:



## Grubbs-Katalysator für die Olefin-Metathese

Vorteil: toleriert funktionelle Gruppen, nur mäßig wasser- und sauerstoffempfindlich

### Carben-Übertragung aus Diazoalkan



## Schrock-Katalysator für die Olefin-Metathese

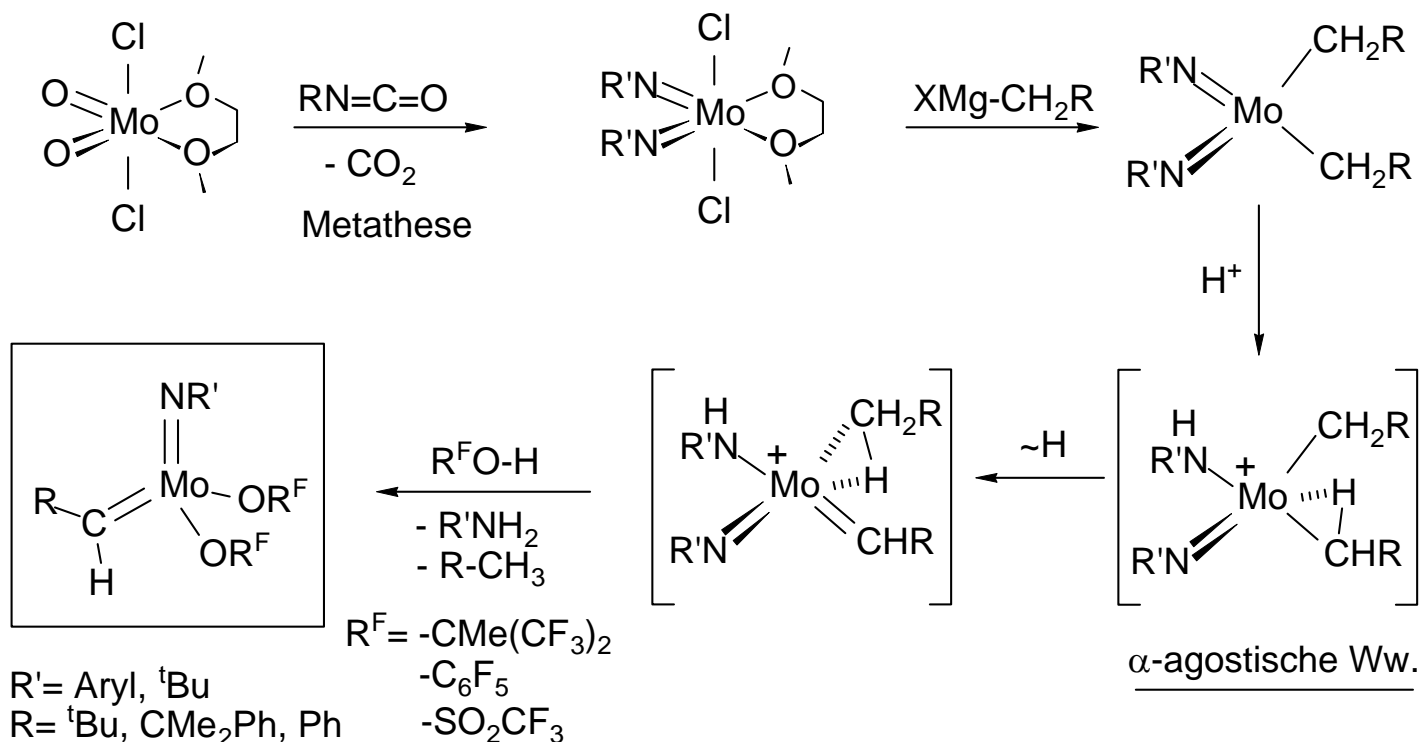
Alkylden über  $\alpha$ -H-Eliminierung an einem

höhervalenten Dialkylkomplex ohne  $\beta$ -H Atome

R = Neopentyl  $-\text{CH}_2\text{CMe}_3$ , Neophyll  $-\text{CH}_2\text{CPhMe}_2$ ,

Benzyl  $-\text{CH}_2\text{Ph}$

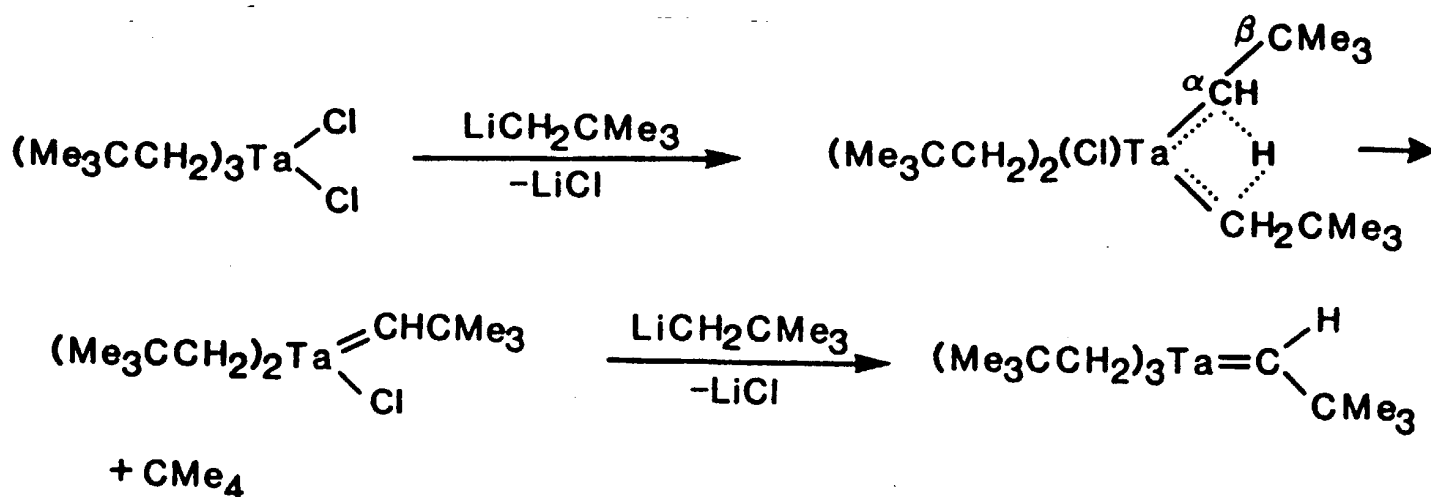
Vorteil: billiges Metall, weitgehend tolerant gegenüber funktionellen Gruppen des Olefins;  
 Nachteil: hydrolyseempfindlich



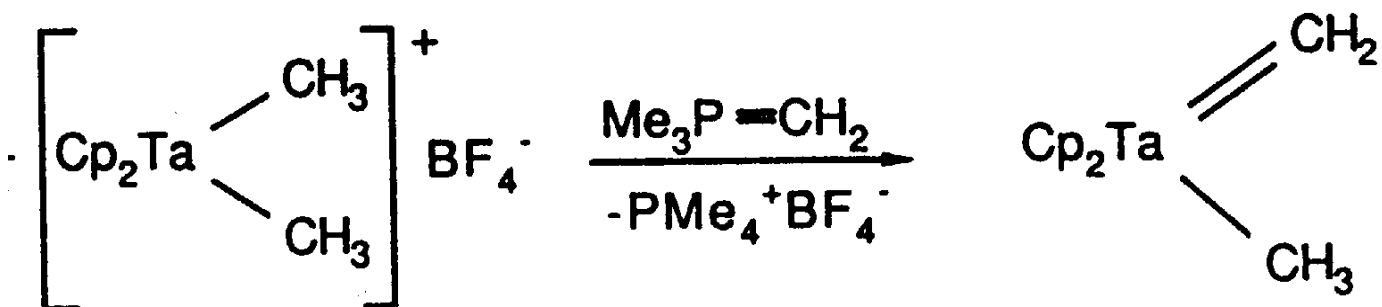
## Weitere Synthesen für Alkylidin-Komplexe:

Über  $\alpha$ -H Abstraktion durch benachbartes Alkyl:

Entdeckung bei schrittweiser Alkylierung von  $TaCl_5$  durch Neopentyllithium (Schrock)

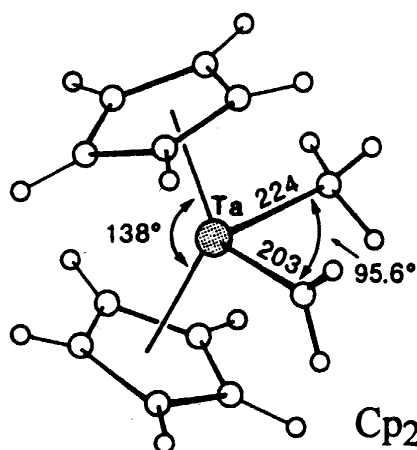


Über  $\alpha$ -H Abstraktion durch externe Base:

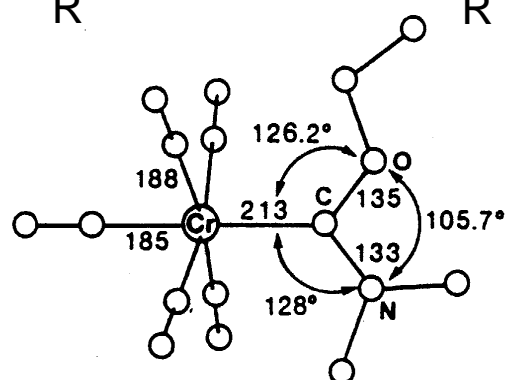
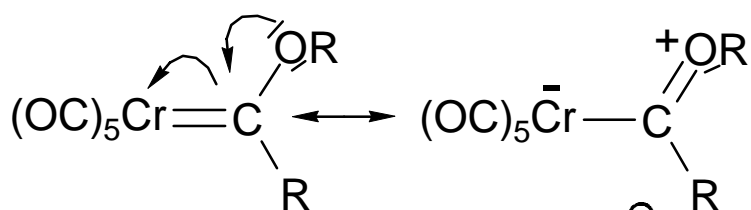


isoelektron. zu  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$

## Strukturelle Aspekte

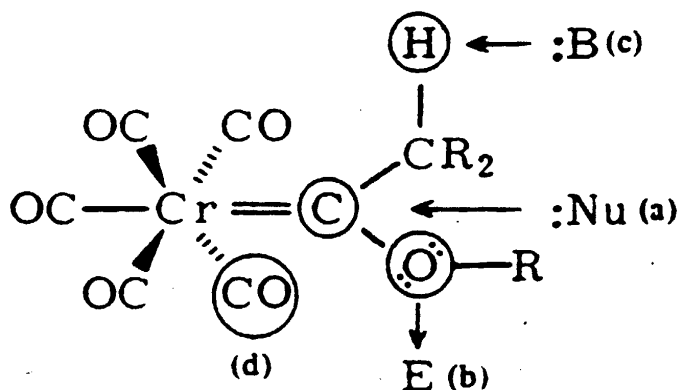


$\text{Cp}_2\text{Ta}=\text{CH}_2(\text{CH}_3)$

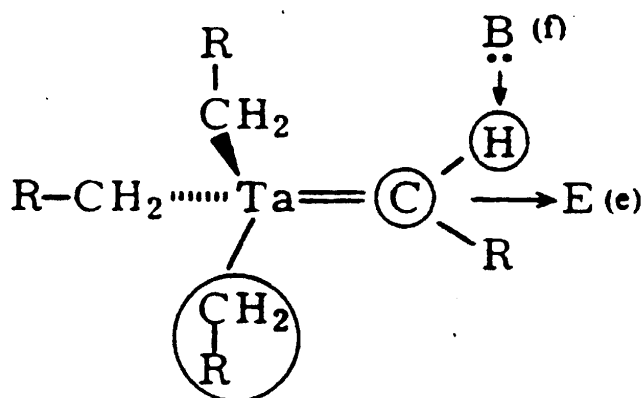


$(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{NMe}_2$

## Reaktivität von Fischer Carben versus Schrock Alkyiden Spezies

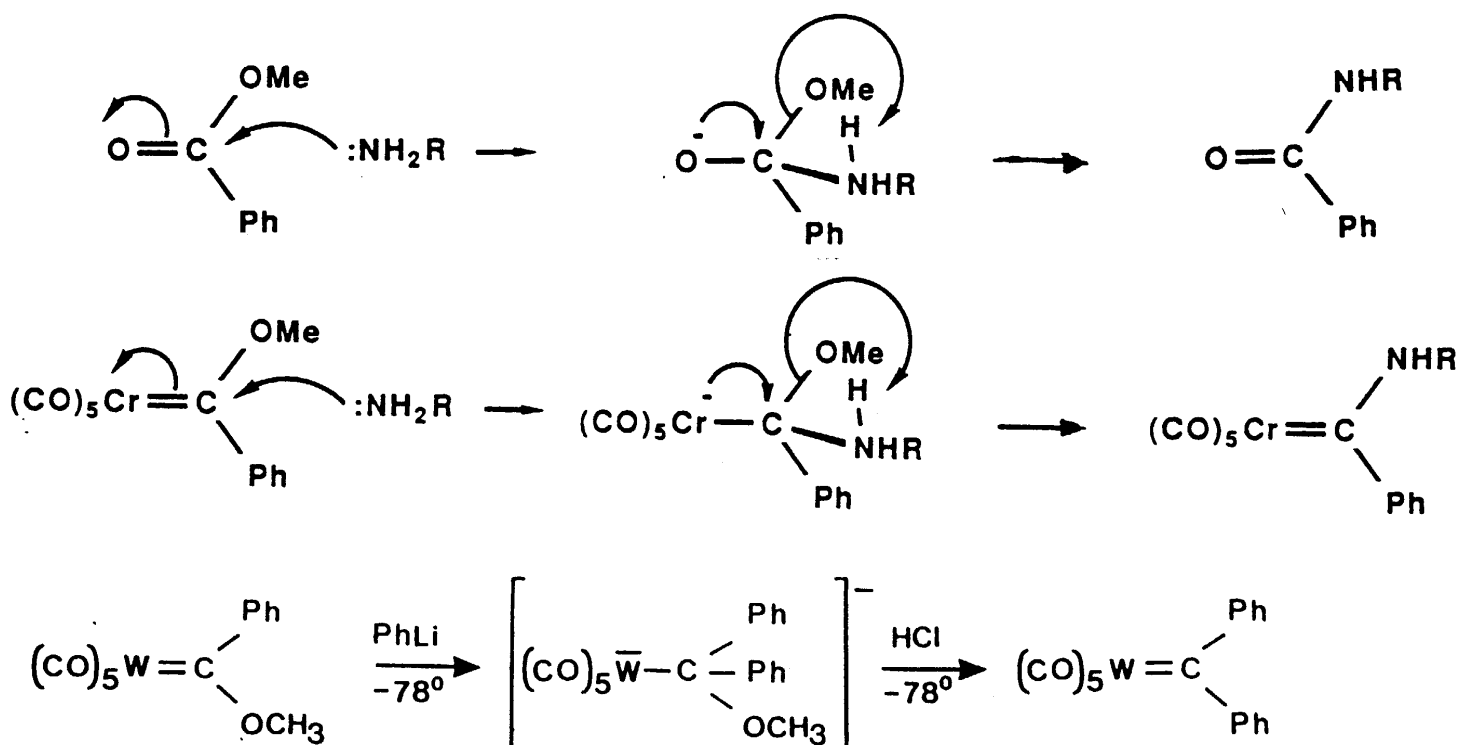


Fischer-Carben-Komplex



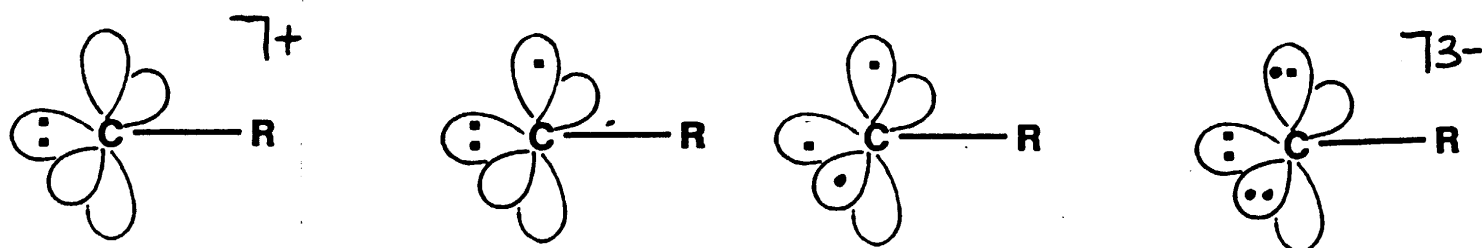
Schrock-Alkyiden-Komplex

Beispielhafter Vergleich einer Transformation für ein tetraedrisches Zwischenprodukt:



## 6.3 Carbin- bzw. Alkylidin-Komplexe

Bindungsverhältnisse, Trends in der Stabilisierung ähnlich wie bei Carben- / Alkyliden-Kompl.:



M el.reich  
Carbin als  $\pi$ -  
Acceptor  $[\text{RC}]^+$

$\text{M}\equiv\text{C}$  weitgehend  
unpolar, Carbin als  
Radikal / Triradikal

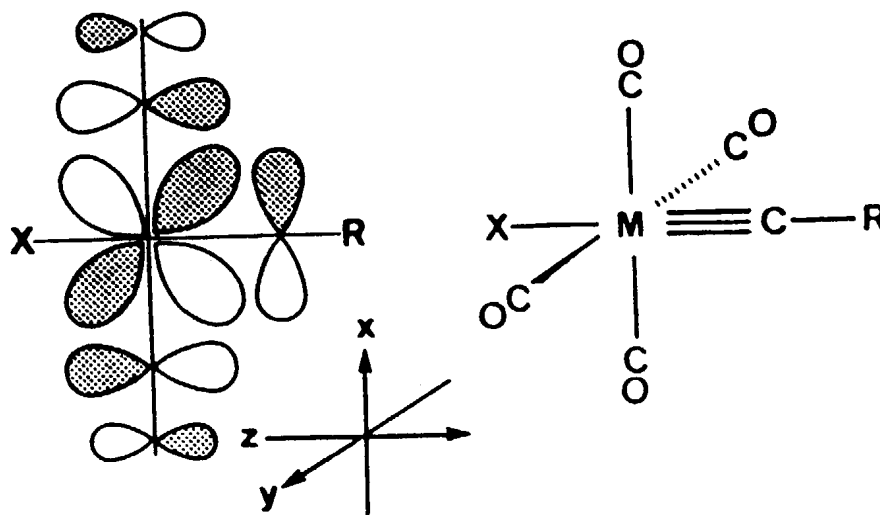
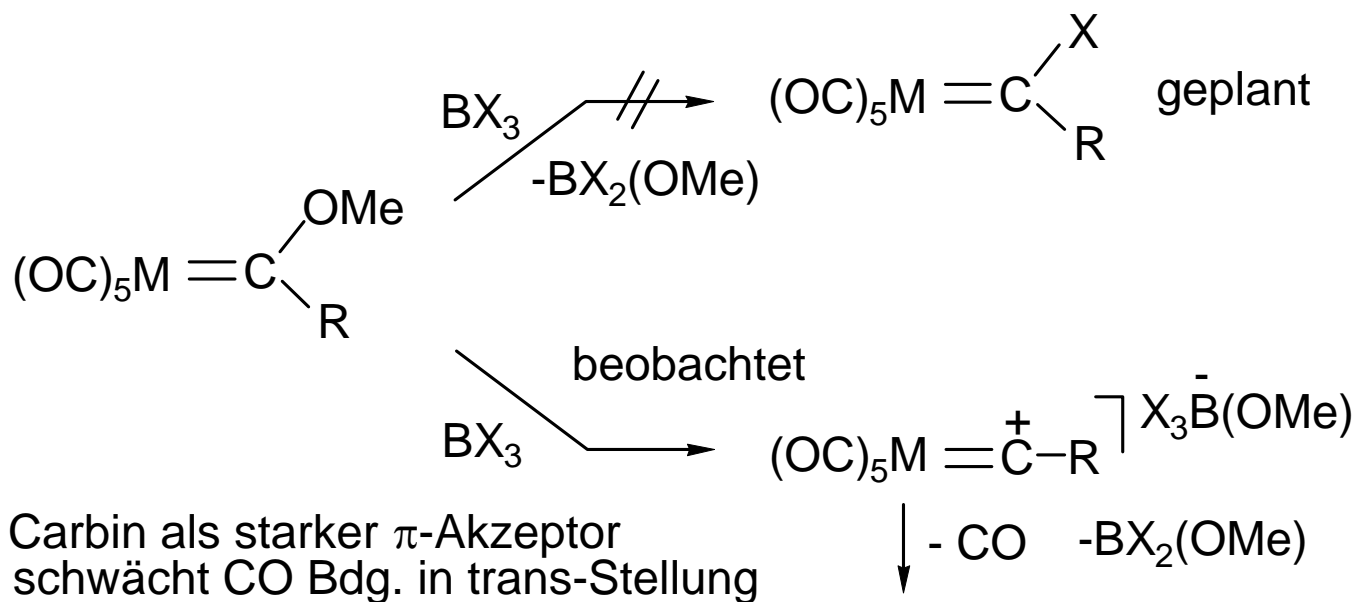
M el.arm  
Alkylidin als  $\pi$ -

Donator  $[\text{RC}]^{3-}$ **Klassische Fischer-Carbin-Synthese:**

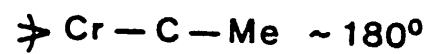
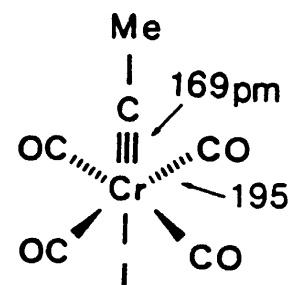
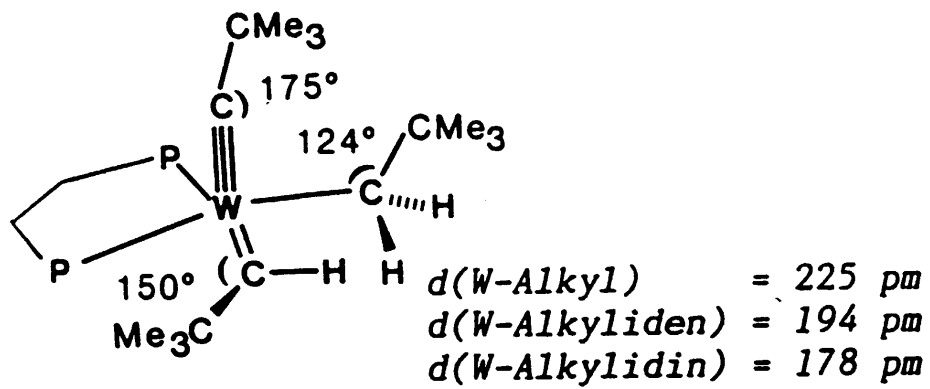
M = Cr, Mo, W

X = Cl, Br, I

R = Alkyl, Aryl

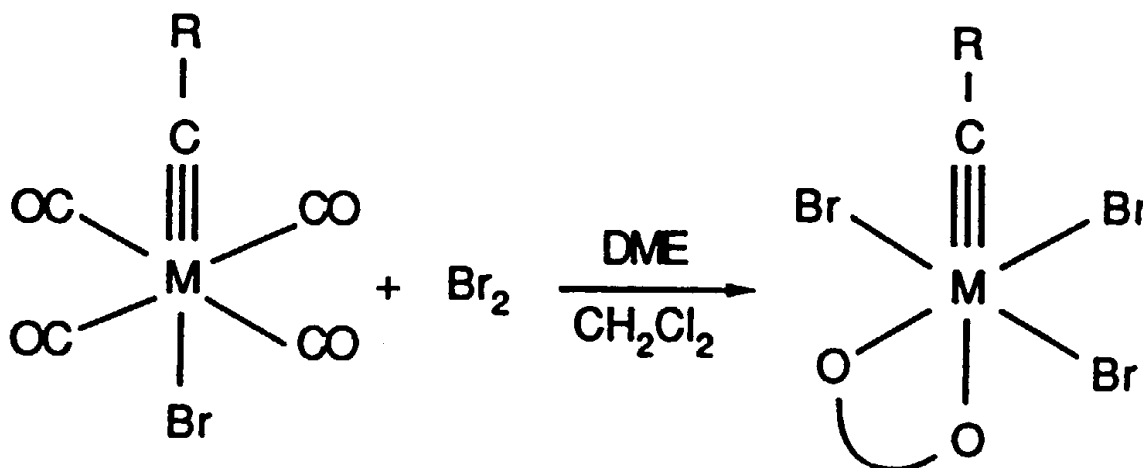


Struktur- und Bindungsverhältnisse:



Auch der Übergang von Carbin zu Alkylidin ist fließend:

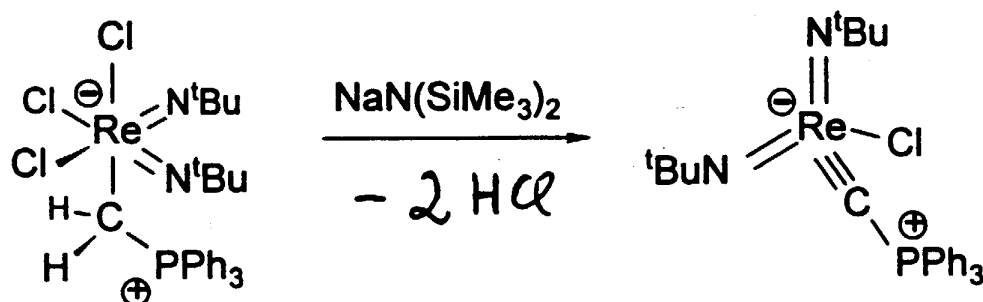
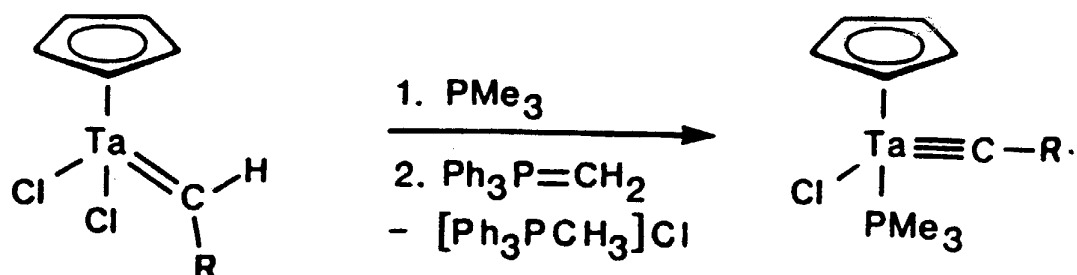
$CR^+$  und  $Br^-$  an  $W^0$                        $CR^{3-}$  und  $3 Br^-$  an  $W^{+6}$   
 ( $CR^+$  und  $Br$  als Oxidans !)



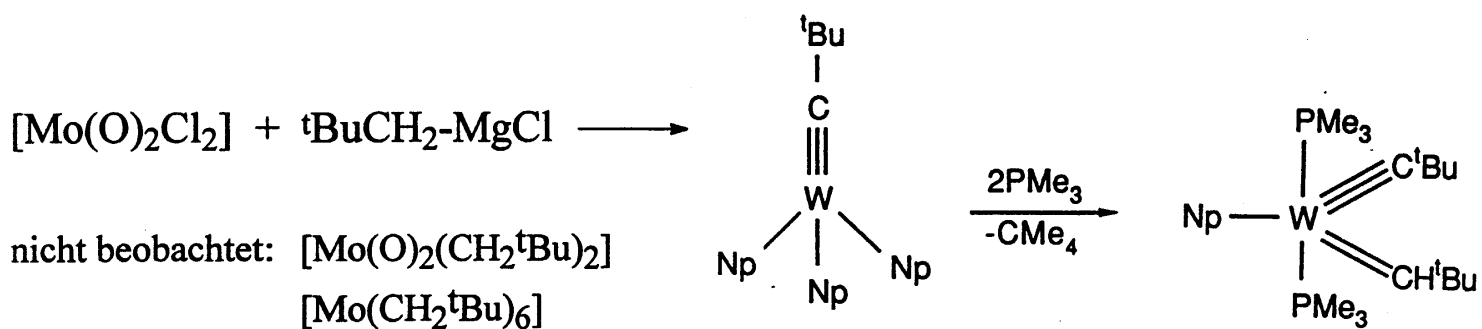
$M = Mo, W$ ;  = dimethoxyethane

**Alkylidin-Komplexsynthese über  $\alpha$ -H-Abstraktion** an Alkylidenkomplexen (bzw. zweifache  $\alpha$ -H-Abstraktion an Alkyl- / alkylartigen Komplexen)

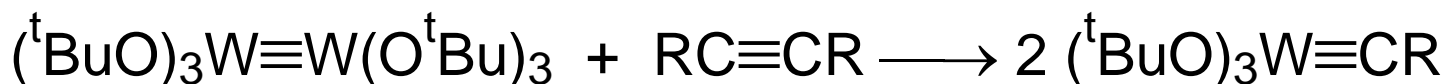
a) durch externe Base:



b) intramolekular durch benachbarte Neopentylgruppe



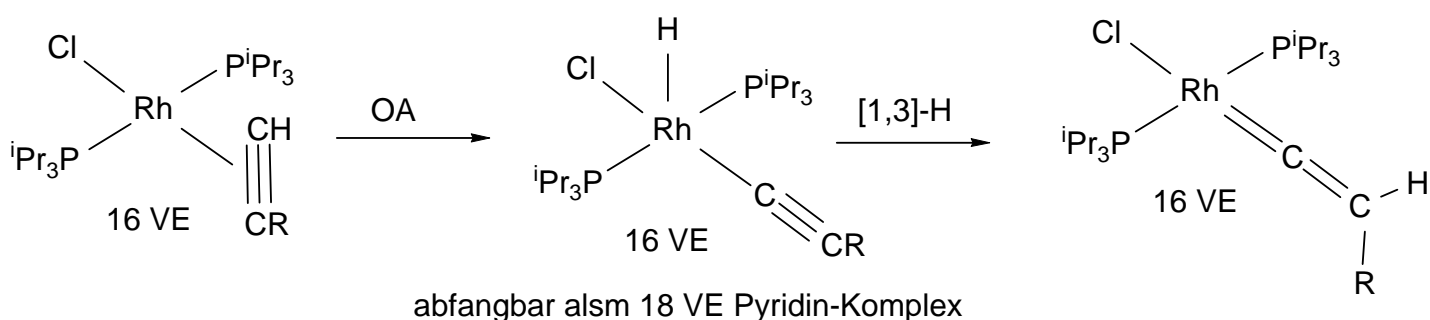
Alkylidin-Komplexsynthese über Alkin-Metathese:



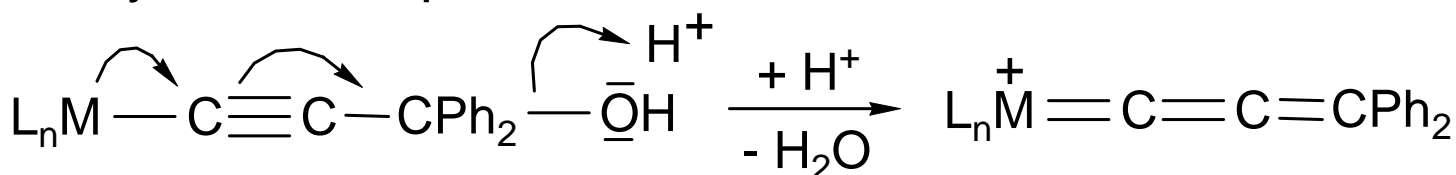
## 6.4 Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe

(ungesättigte Carben-Komplexe, Metallacumulene)

Vinylidenkomplexe durch metallassistierte Isomerisierung terminaler Alkine



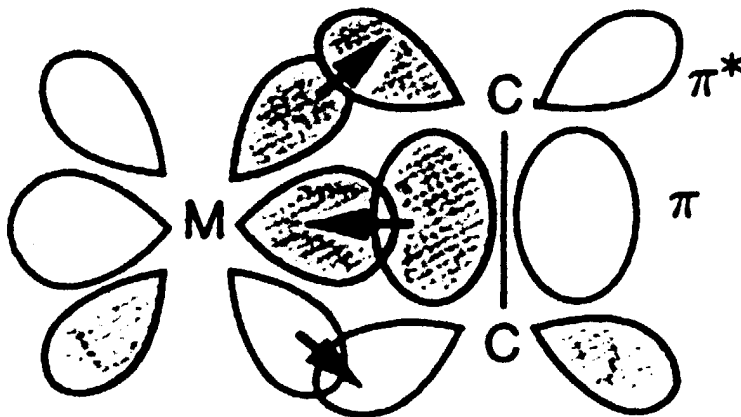
Allenyliden-Komplex:



## 7. Liganden mit $\sigma, \pi$ -Bindungen zu einem organischen $\pi$ -System

### 7.1 Olefin-Liganden

Bindungsbeschreibung nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell (1953):



$\sigma$ -Donor-Bindung (rotationssymmetrisch): Das Olefin  $\pi$ -Orbital (HOMO) geht die  $\sigma$ -Bindung mit einem Metallorbital von  $\sigma$ -Symmetrie ( $s$ ,  $p$ ,  $d_{z^2}$ ) ein.

Die Rückbindung (1 Knotenebene) erfolgt aus einem Metall-d-Orbital von  $\pi$ -Symmetrie ( $t_{2g}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) in das  $\pi^*$ -Orbital des Olefins (LUMO).

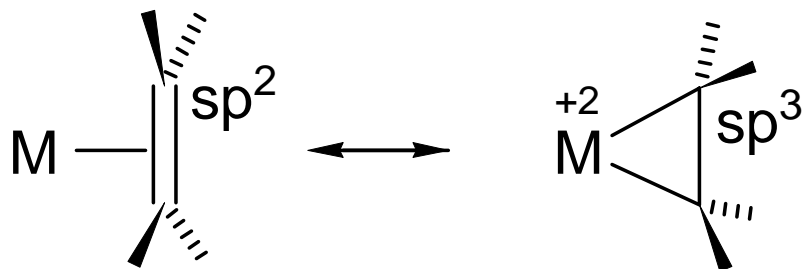
Je stärker die Rückbindung (insbesondere bei elektronenreichen Metallzentren), desto

- länger der C-C-Abstand,
- stärker geschwächt die olefinische C-C-Bindung,
- höher der  $sp^3$ -Charakter der Olefin-C-Atome (Pyramidalisierung)
- mehr nimmt der Komplex den Charakter eines Metallcyclopropans mit formal reduziertem Olefin

$[\text{C}_2\text{H}_4]^{2-}$  und oxidiertem Metall an.

- höher die Rotationsbarriere um die M-{C-C-Zentroid} Bindungsachse

Zwei Grenzfälle der Olefin-Bindung:

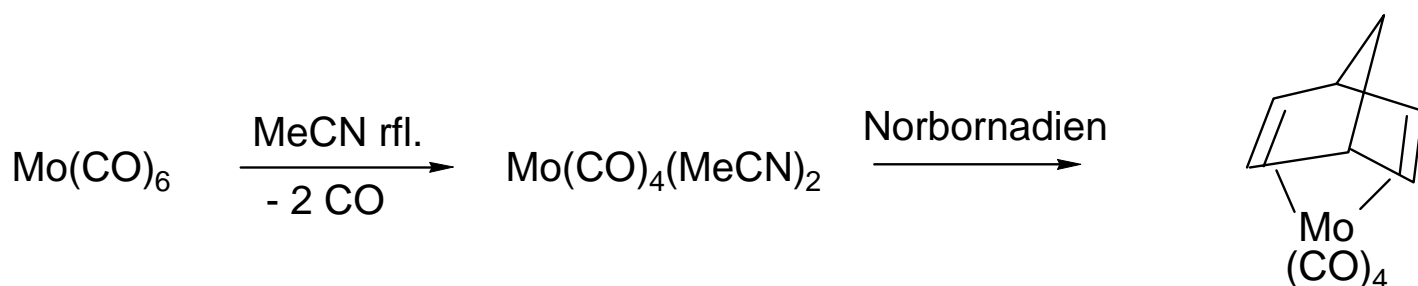


2-El-Donor an M  
 $\sigma$ -Bindung

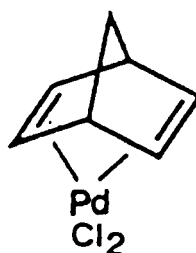
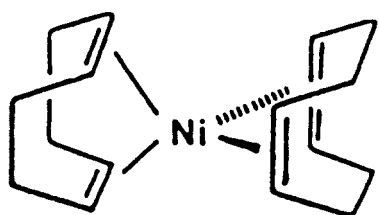
4-El-Donor  $\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$  an  $\text{M}^{2+}$   
 $2\sigma$ - od.  $1\sigma, 1\pi$ -dative Bindungen

## Synthese von Olefin-Komplexen:

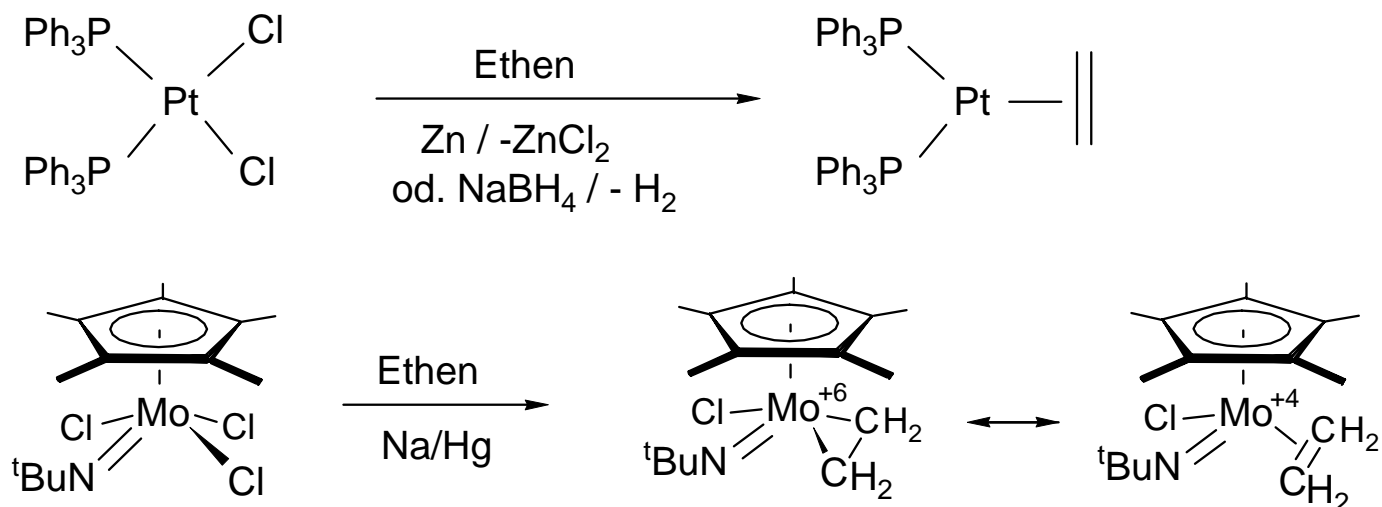
Olefin ersetzt einen anderen 2-El.-Donor / assoziative bzw. dissoziative Verdrängung



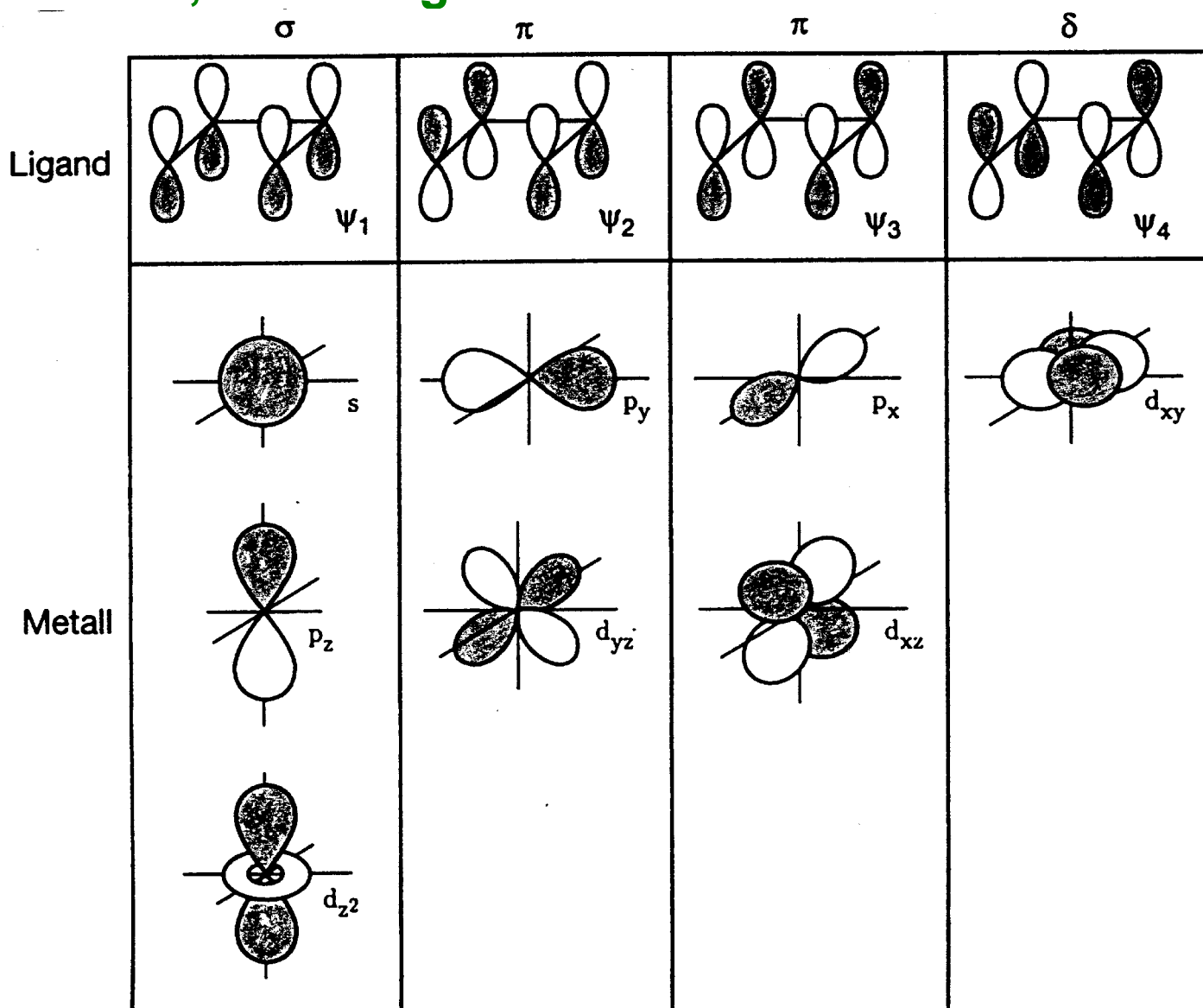
Chelat-Olefin-Liganden: NBD Norbornadien, COD Cyclooctadien



## Olefin ersetzt zwei Chlorradikale / reduktive Einführung



## 7.2 1,3-Dien-Liganden

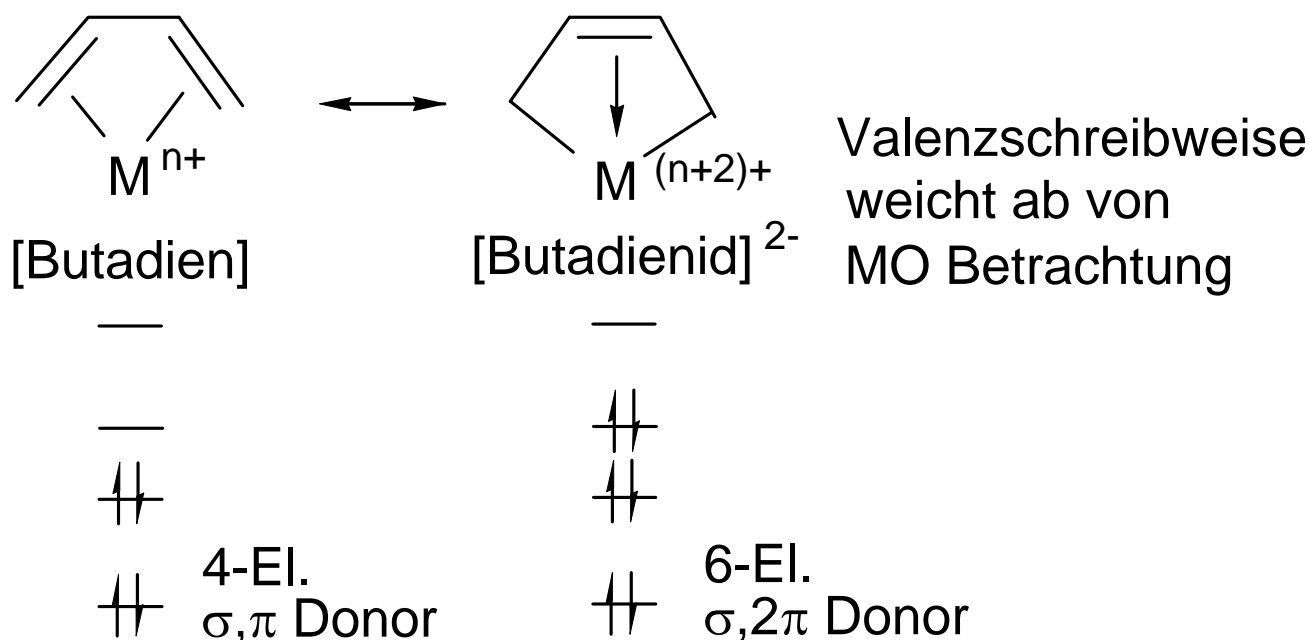


## Bindungsbeschreibung:

Im 1,3-Dien sind  $\psi_1$  und  $\psi_2$  (HOMO) besetzt,  $\psi_3$  ( $\pi^*$ , LUMO) und  $\psi_4$  unbesetzt.

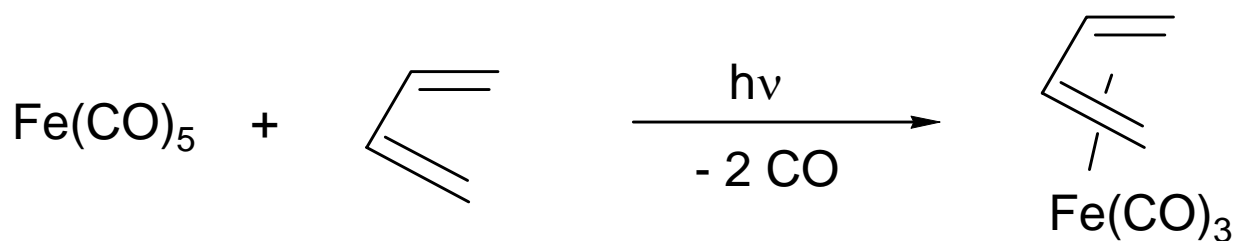
Aus Gruppenorbital-Symmetriebetrachtungen folgt, dass das 1,3-Diene als Neutralliganden eine  $\sigma$ -Donor-, eine  $\pi$ -Donor-, eine  $\pi$ -Akzeptor- und eine schwache  $\delta$ -Akzeptor-Bindung eingehen (4 Elektronen-Donor).

Der Dien-Neutralligand wird als 4-El.  $\sigma, \pi$ -Donor (+  $\pi$ -Akzeptor) betrachtet. Der reduzierte Ligand (Dien)<sup>2-</sup> (bei starken Rückbindungsanteilen) wird als 6-Elektronen-  $\sigma, 2\pi$ -Donor gewertet.

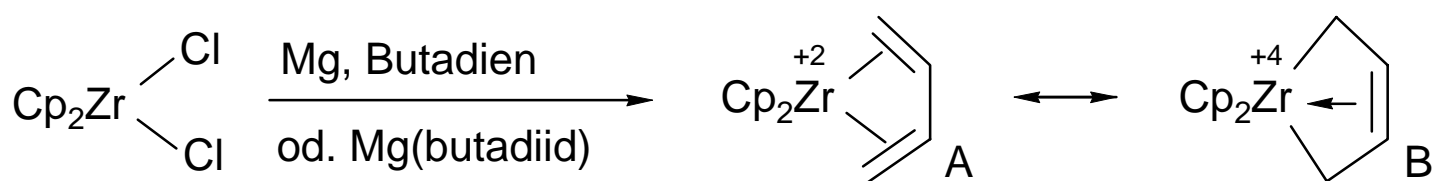


## Synthese von Butadien-Komplexen:

1,3-Dien ersetzt zwei andere 2-El.-Donoren (dissoziative Verdrängung)



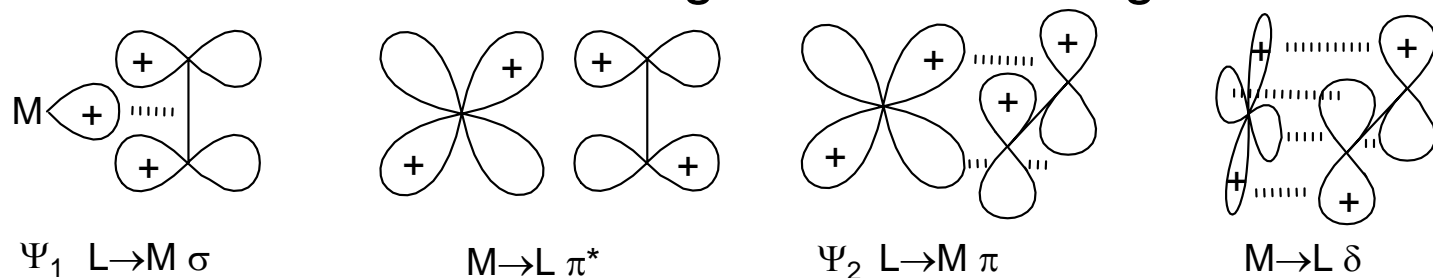
1,3-Butadien lässt sich mit Magnesium zum  $\text{Mg}^{2+}(\text{butadiid})^{2-}$  reduzieren, das zwei Chloroliganden in einem Zirkonocendichlorid verdrängt.



### 7.3 Alkin-Liganden

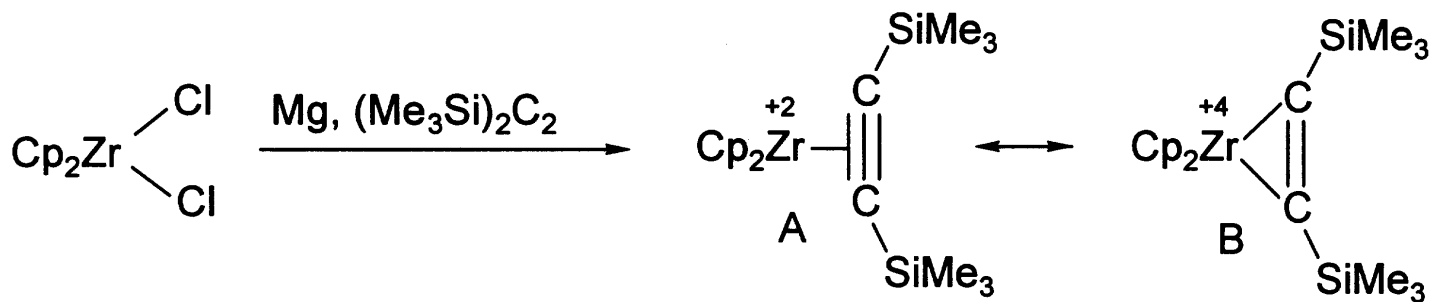
Bindungsbeschreibung:

Alkine sind äußerst vielseitig in ihren Bindungsmodi.



Das Alkin besitzt zwei besetzte  $\pi$ -Orbitale  $\psi_1$  und  $\psi_2$ , das eine geht eine  $\sigma$ -Donor-Bindung ein (Alkin als 2-El.-Neutralligand), das andere Alkin- $\pi$ -Orbital  $\psi_2$  senkrecht dazu kann ggf. eine  $\pi$ -Donor-Bindung eingehen, sofern leere d-Metall-Orbitale von  $\pi$ -





## 7.4 Aren-Liganden

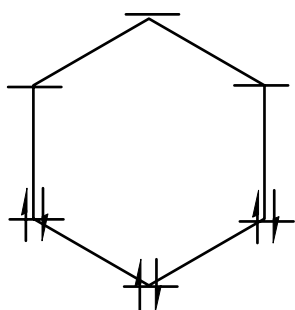
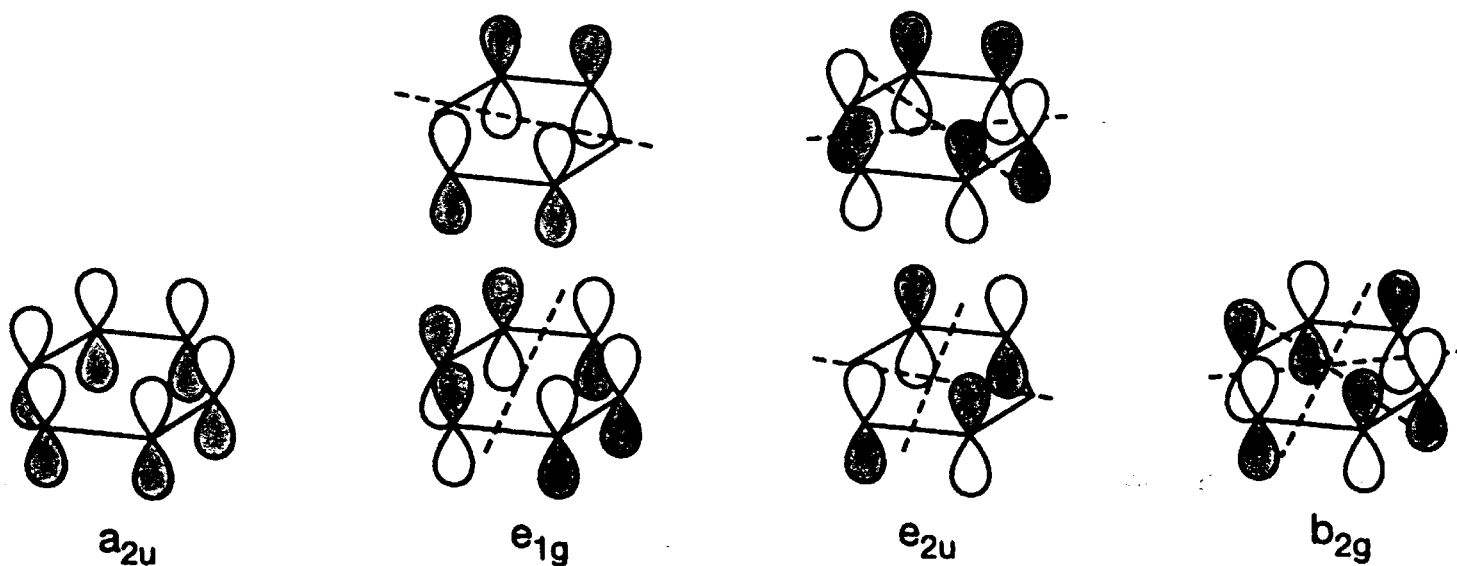
Bindungsverhältnisse:

Das  $\pi$ -System des Benzols besitzt 6-Gruppenorbitale gebildet aus dem p-Atomorbital-Satz:

Drei von diesen Gruppenorbitalen sind besetzt:

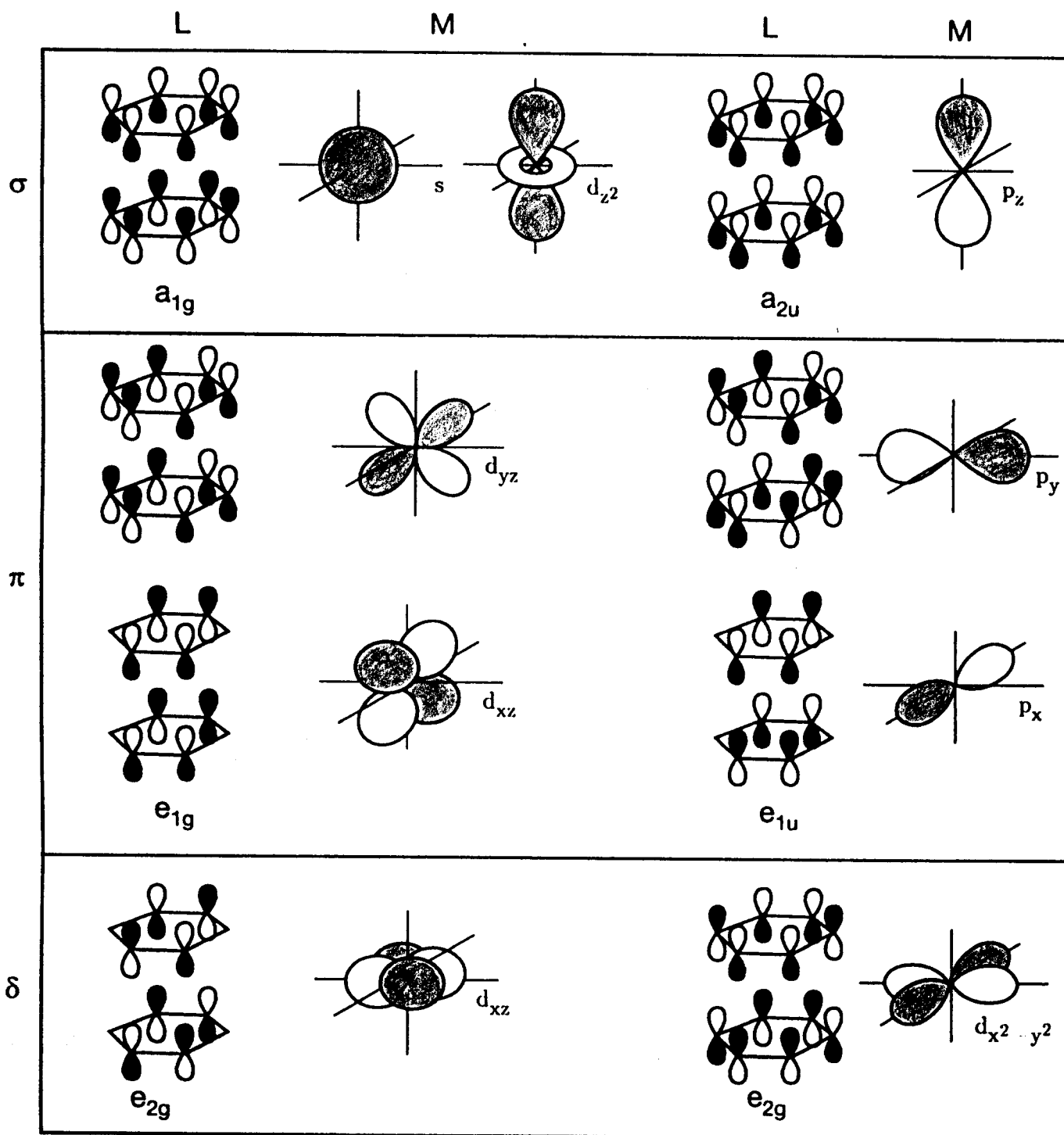
$a_{2u}$  - symmetrieeignet für eine  $\sigma$ -Donor-Bindung sowie das zweifach entartete  $e_{1g}$  (HOMO) - symmetrieeignet für zwei  $\pi$ -Donor-Bindungen.

Die beiden Gruppenorbitale der Symmetrie  $e_{2u}$  sind geeignet für  $\pi$ -Rückbindungen ( $\pi^*$ , LUMO) und das Gruppenorbital  $b_{2g}$  für sehr schwache  $\delta$ -Rückbindungen.



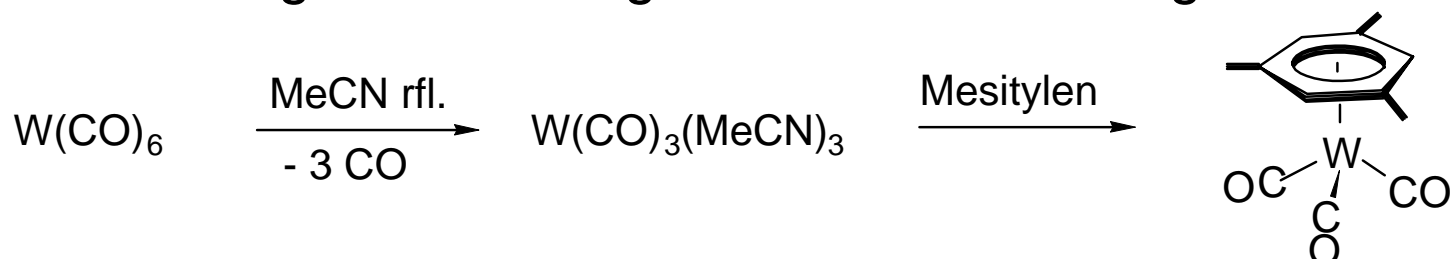
Energetische Lage der MO's von Benzol

Die Kombination von zwei Arenliganden mit Chrom zum Dibenzolchrom ergibt folgendes Orbital-Wechselwirkungsschema:

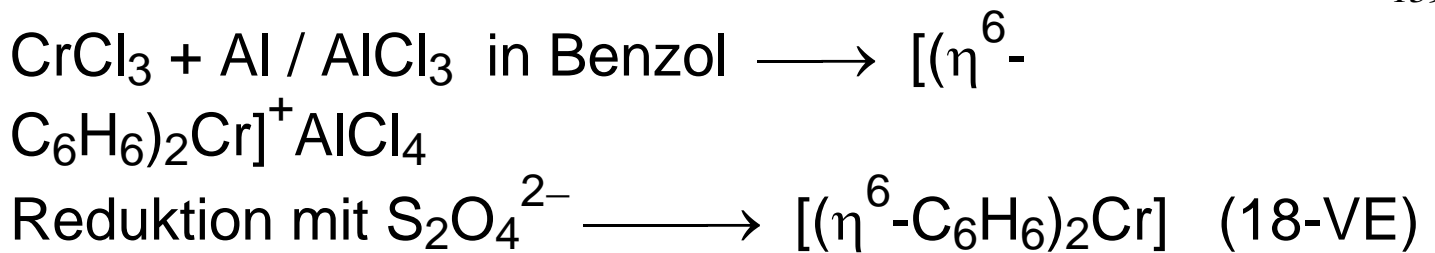


## Synthese von Aren-Komplexen:

Ein Aren-Ligand verdrängt drei 2-El.-Donor-Liganden



Reduktive Einführung – Klassische Synthese von Dibenzolchrom (E.O. Fischer 1955)



## 7.5 $\pi$ -Allyl-Liganden

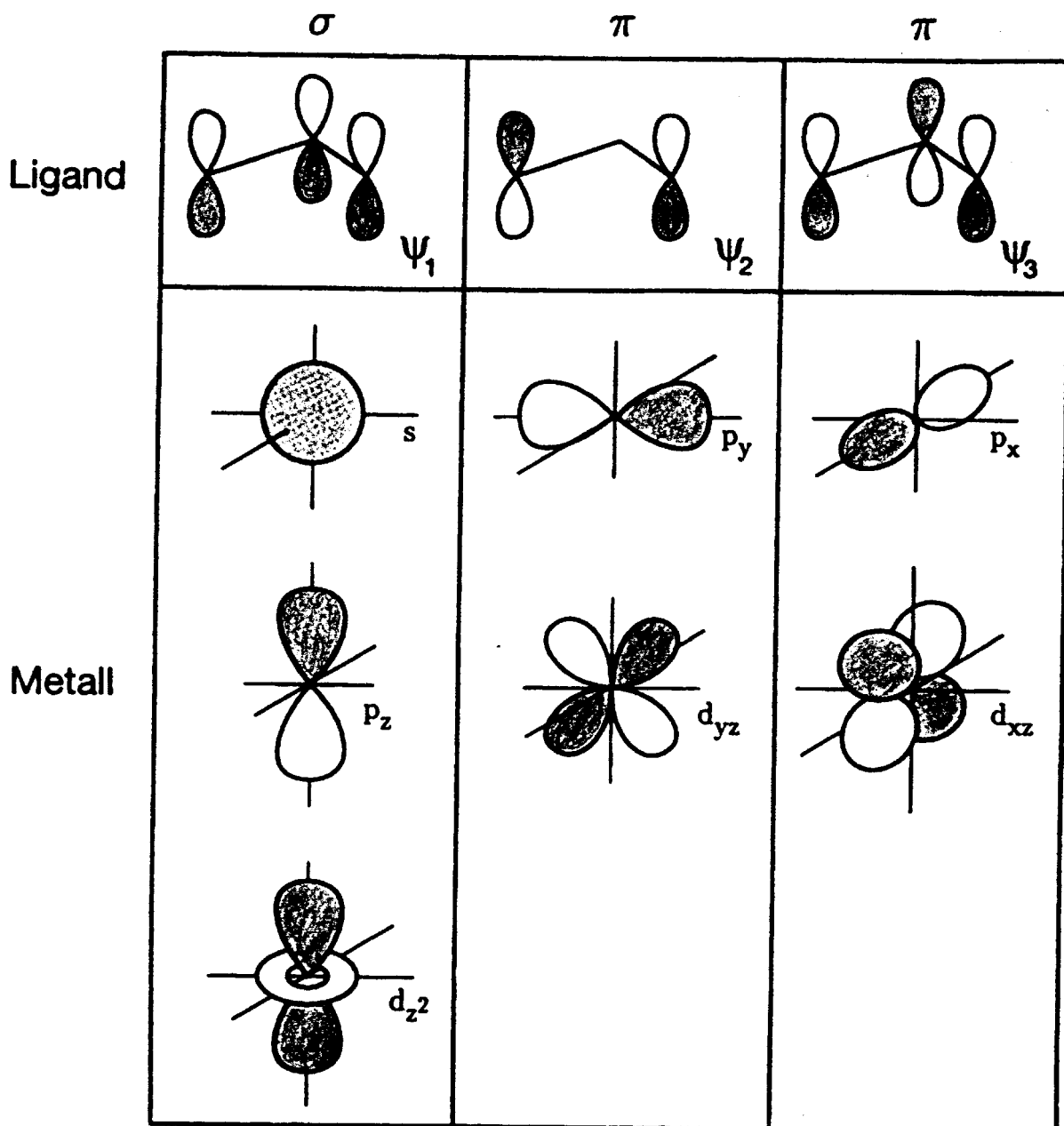
Bindungsverhältnisse:

Es handelt sich um das einfachste Enyl-System = Radikal in Konjugation zu einem  $\pi$ -System (hier: eine Doppelbindung). 3 Gruppenorbitale werden aus dem  $\pi$ -Atomorbital-Satz gebildet:

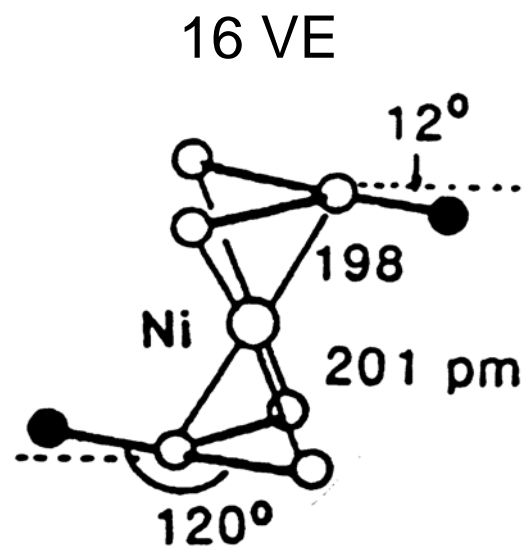
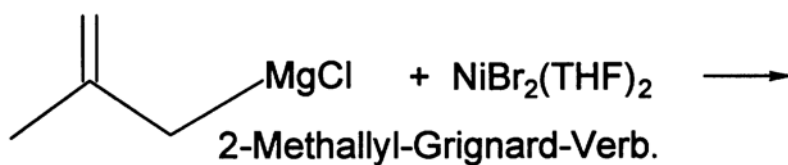
Im Allyl-Anion sind zwei davon,  $\psi_1$  und  $\psi_2$  (HOMO), besetzt,  $\psi_3$  ( $\pi^*$ , LUMO) dagegen unbesetzt.

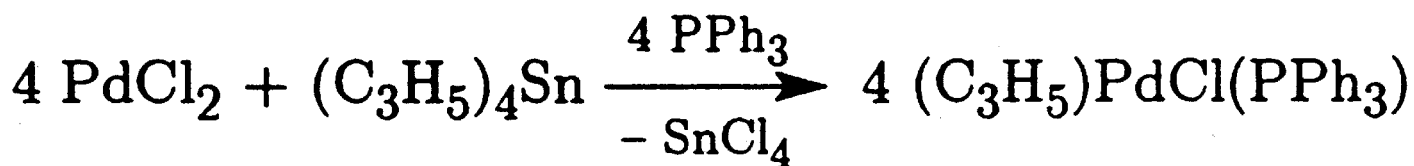
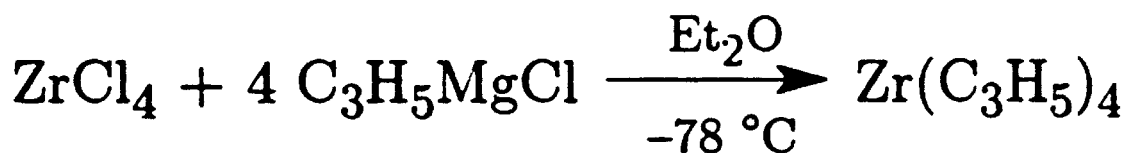
Das Radikal wird  $\eta^1$   $\sigma$ -bindend als 1-El.-Donor gewertet,  $\eta^3$   $\sigma, \pi$ -bindend als 3-El.-Donor.

Das Anion wird  $\sigma$ -bindend als 2-El.-Donor gewertet,  $\sigma, \pi$ -bindend als 4-El.-Donor.

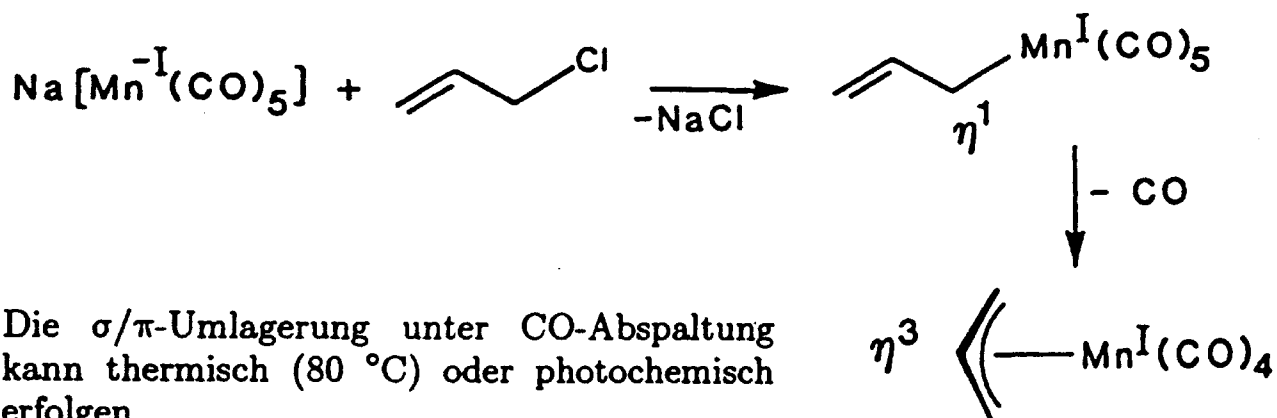
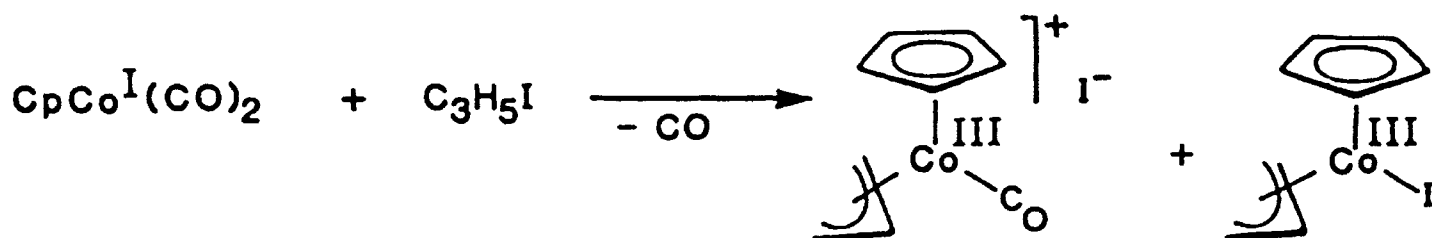


## Synthese von Allyl-Komplexen: Über Nucleophile Substitution





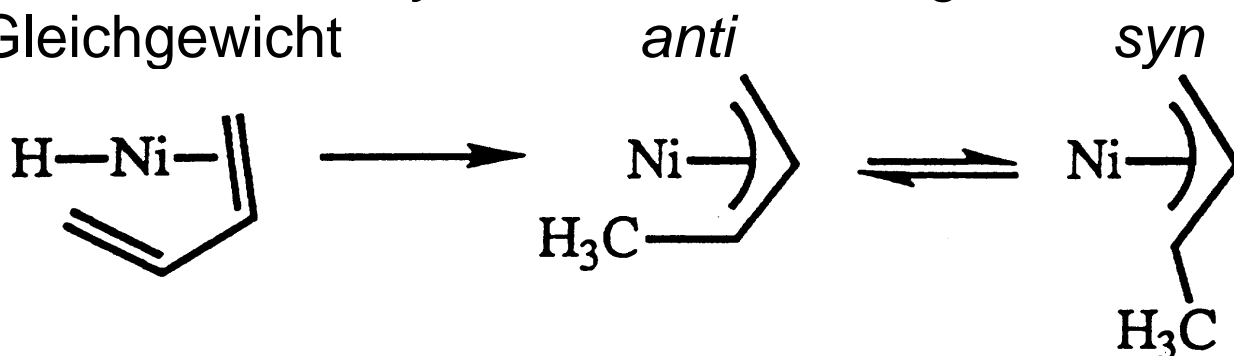
## Oxidative Addition von Allylhalogenid



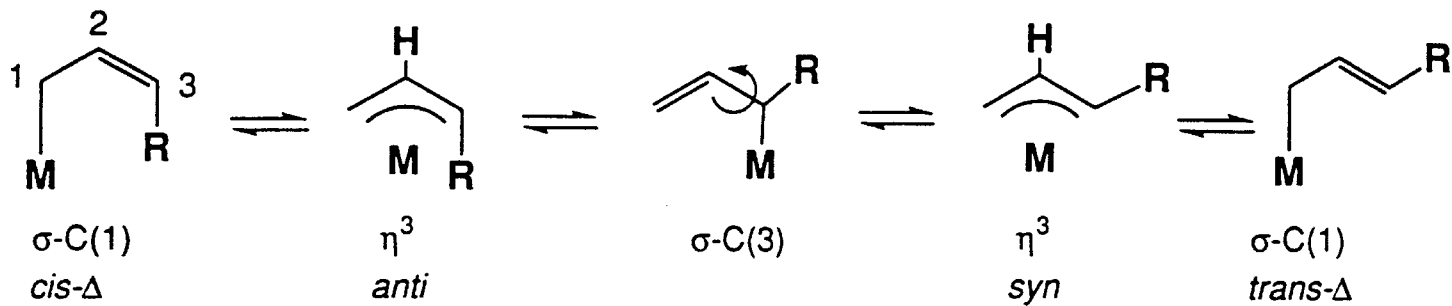
Die  $\sigma/\pi$ -Umlagerung unter CO-Abspaltung kann thermisch (80 °C) oder photochemisch erfolgen.

## Insertion eines 1,3-Diens in M-H oder M-C Bindung

Es entsteht ein *syn* / *anti* – Isomerengemisch im Gleichgewicht



*anti* (H vs R) wandelt sich in *syn* (H vs R) Isomer über  $\sigma$ -Zwischenstufe / Rotation um C-C-Bindung um:



Allyl-Intermediate haben Bedeutung in der  $\ddot{U}$ M-katalysierten stereospezifischen Polymerisation von Isopren zu Synthetikautschuk.

## 7.6 $\pi$ -Cyclopentadienyl-Liganden



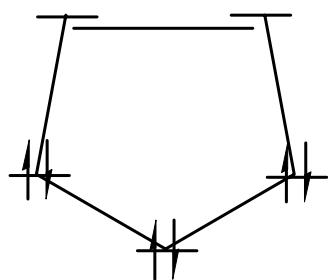
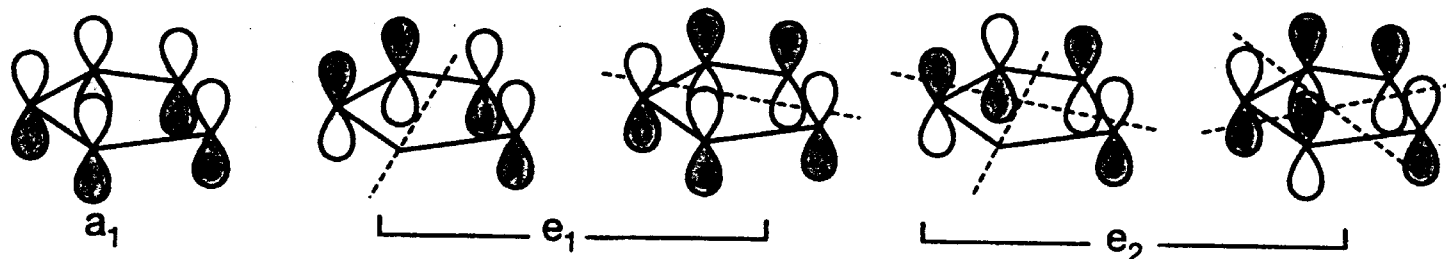
Bindungsverhältnisse:

Es handelt sich um das am häufigsten anzutreffende Enyl-System= Radikal in Konjugation zu einem  $\pi$ -System (hier: zwei Doppelbindungen im Zyklus).

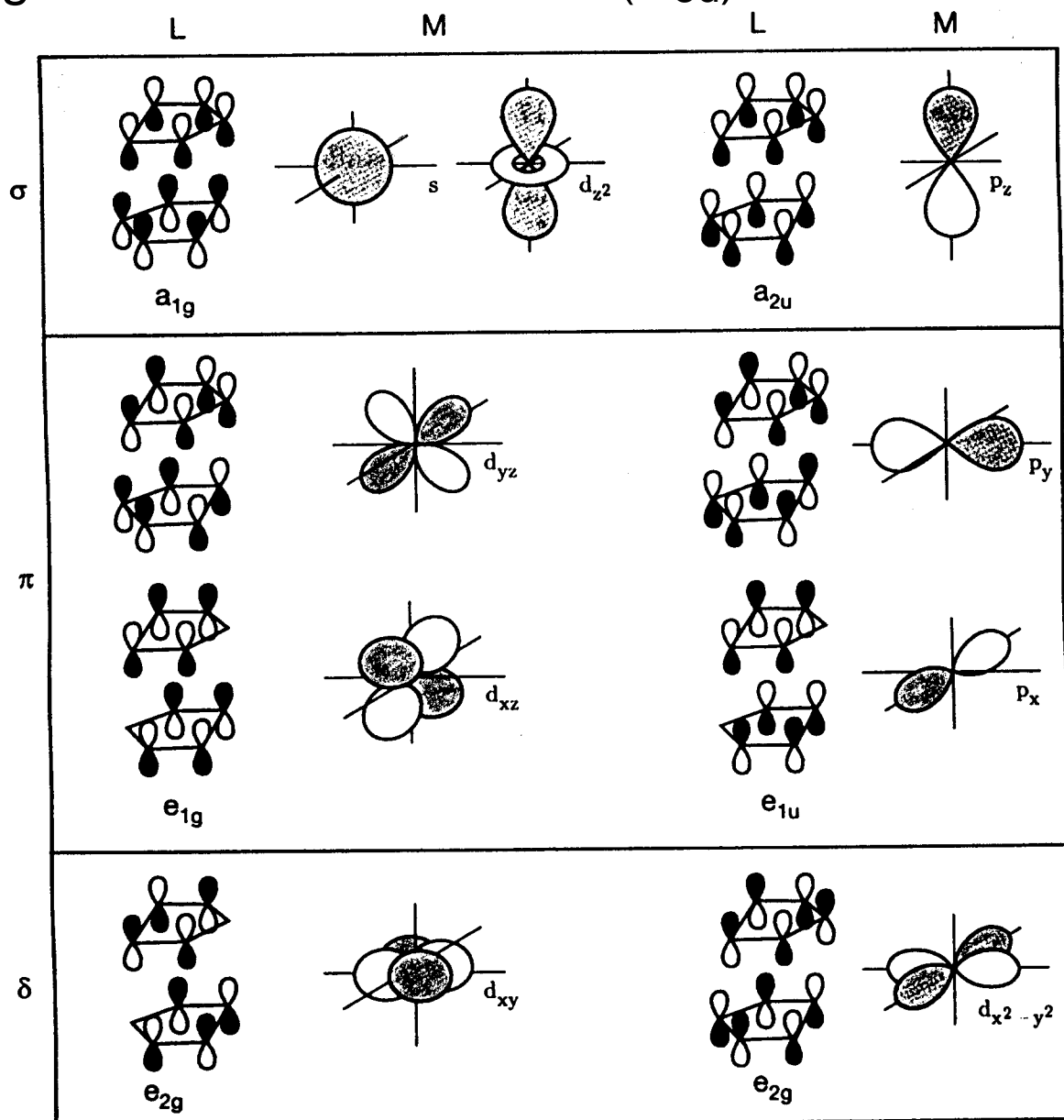
5 Gruppenorbitale werden aus dem p-Atomorbital-Satz gebildet:

Im Cp-Anion sind drei Gruppenorbitale besetzt:  $\psi_1$  ( $a_1$   $\sigma$ -bindend),  $\psi_2$  und  $\psi_3$  ( $e_1$ , zweifach entartet, 2  $\pi$ -Donor-Bindungen).  $\psi_4$  und  $\psi_5$  unbesetzt ( $e_2$ ,  $\pi^*$ , LUMO) für schwache  $\delta$ -Rückbindung.

Das Radikal wird  $\sigma, 2\pi$ -bindend als 5-El.-Donor, das Anion  $\sigma, 2\pi$ -bindend als 6-El.-Donor gewertet.

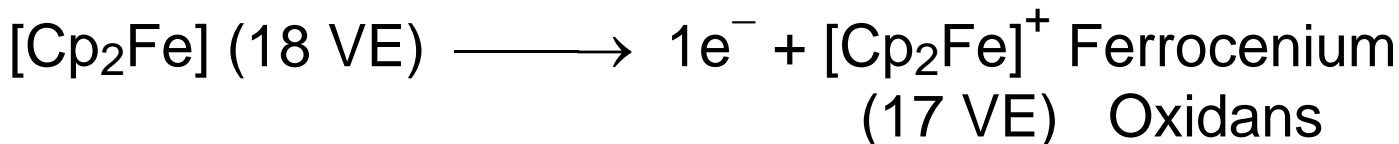
Energetische Lage der MO's von  $C_5H_5^-$ 

Orbital-Wechselwirkungen in einem Metallocen in gestaffelter Konformation ( $D_{5d}$ )

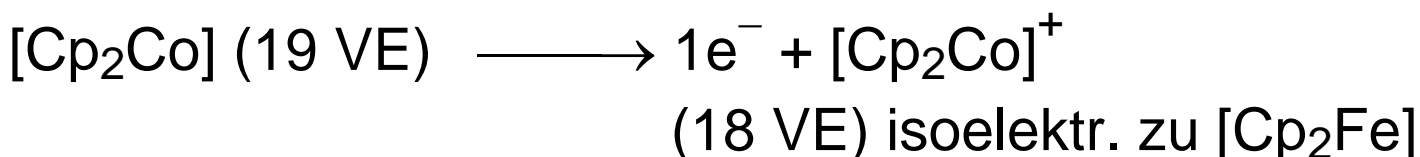


**Metallocene [Cp<sub>2</sub>M]** gibt es in einer lückenlosen Reihe der 3d-Metalle von Ti bis Ni.

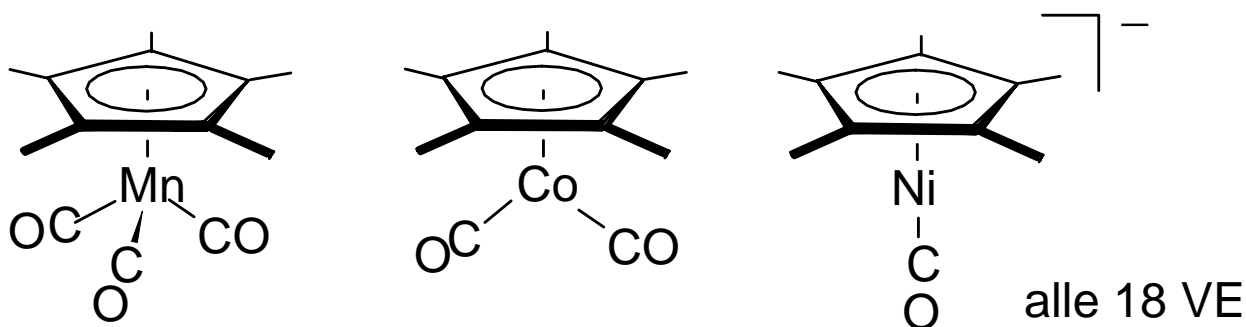
Lediglich das Ferrocen [Cp<sub>2</sub>Fe] (18VE) ist ein diamagnetisches, kinetisch sehr stabiles, neutrales Metallocen. Es lässt sich oxidieren:



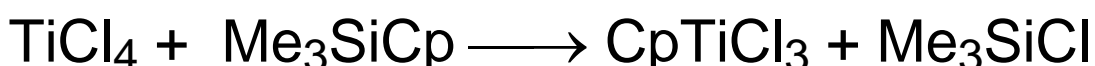
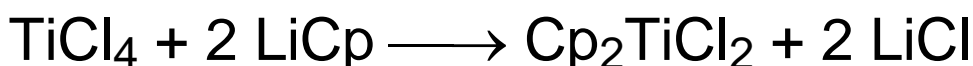
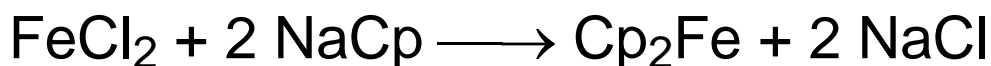
Cobaltocen [Cp<sub>2</sub>Co] (19 VE) besitzt ein ungepaartes Überschuss-Elektron, ist daher ein potentes Einelektronen-Reduktans.



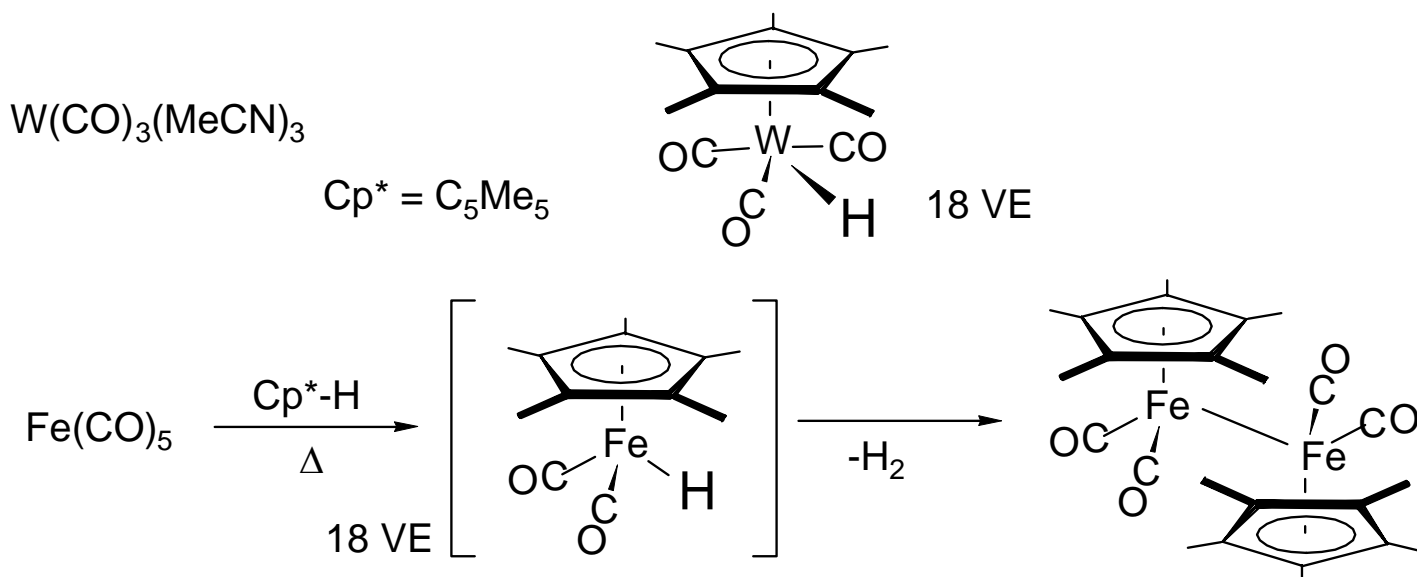
Beispiele für 18 VE-**Halbsandwich-Komplexe** („half-sandwich complexes“)



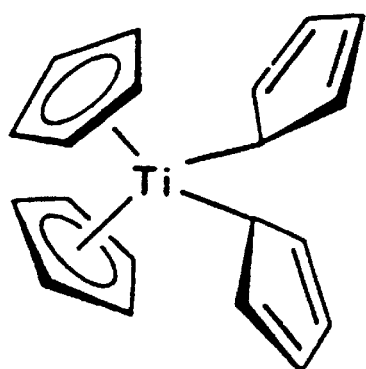
Synthese durch Nucleophile Substitution mit Cp<sup>-</sup>



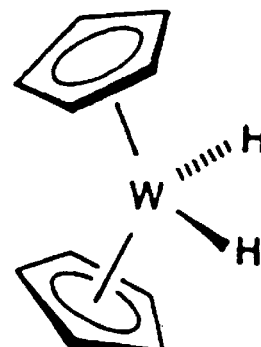
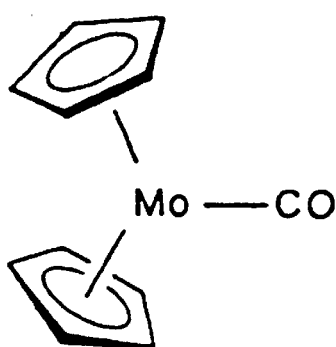
# Synthese durch oxidative Addition einer CH-Bindung von Cp-H



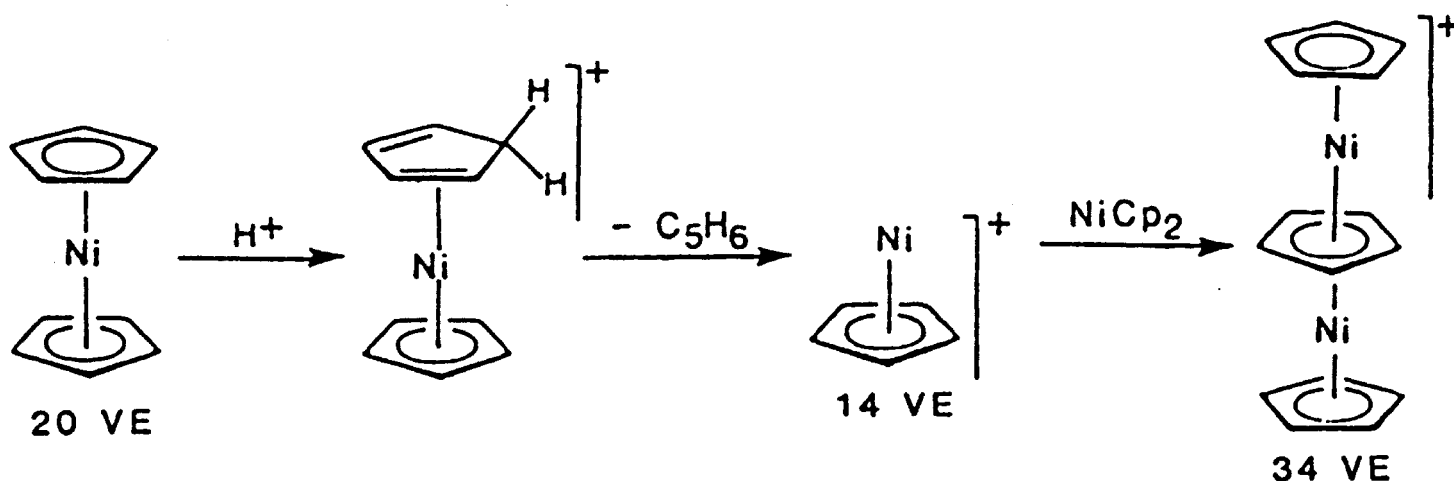
## Abgewinkelte Sandwich-Strukturen („bent metallocenes“)



$Cp_4Ti$

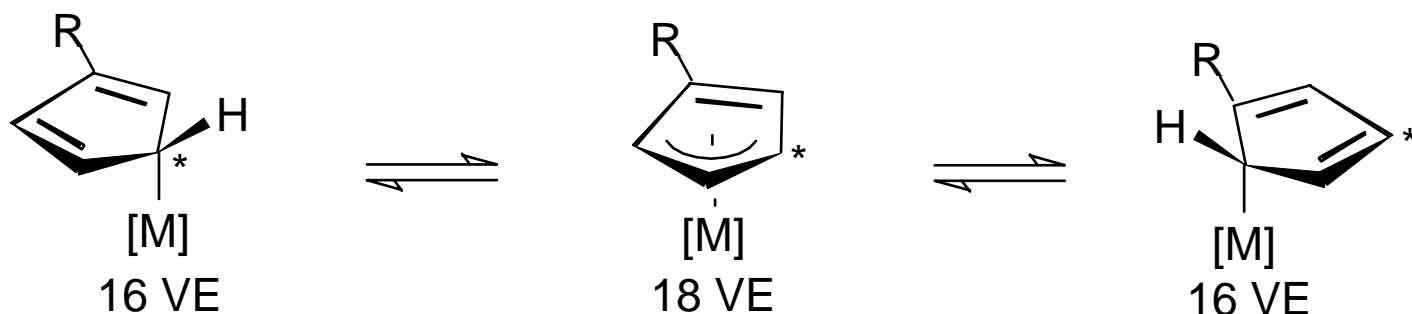


## Klassisches Beispiel für eine Tripledecker-Sandwich Verbindung

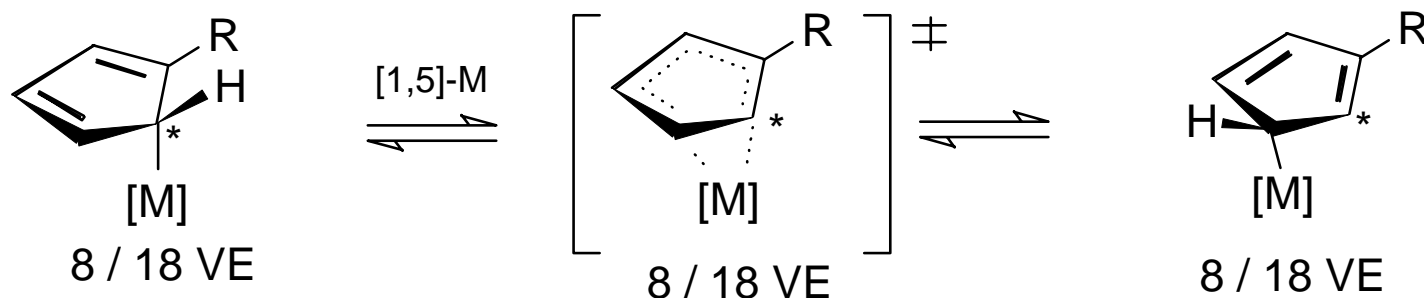


## Umlagerungen an $\eta^1$ -Cyclopentadienyl-Verbindungen:

**1,3-M-Shift** über  $\pi$ -Allyl-Zwischenstufe (denkbar, falls [M] ein 16 VE Komplexfragment ist)

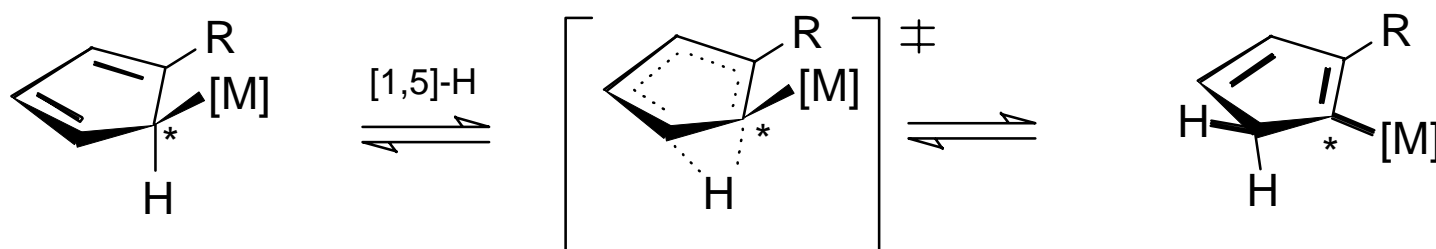


**Sigmatroper 1,5-M-Shift:** konzertiert über einen aromatischen Übergangszustand, in dem 3 El.-paare verschoben werden (entspricht einer 1,2-Verschiebung im 5-Ring).



8 VE M:  $-\text{SiMe}_3$     18 VE M:  $-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$

**Sigmatroper 1,5-H-Shift:** konzertiert über einen aromatischen Übergangszustand (führt zu einer Isomerisierung  $\text{M}-\text{C}(\text{sp}^3) \longrightarrow \text{M}-\text{C}(\text{sp}^2)$ ).

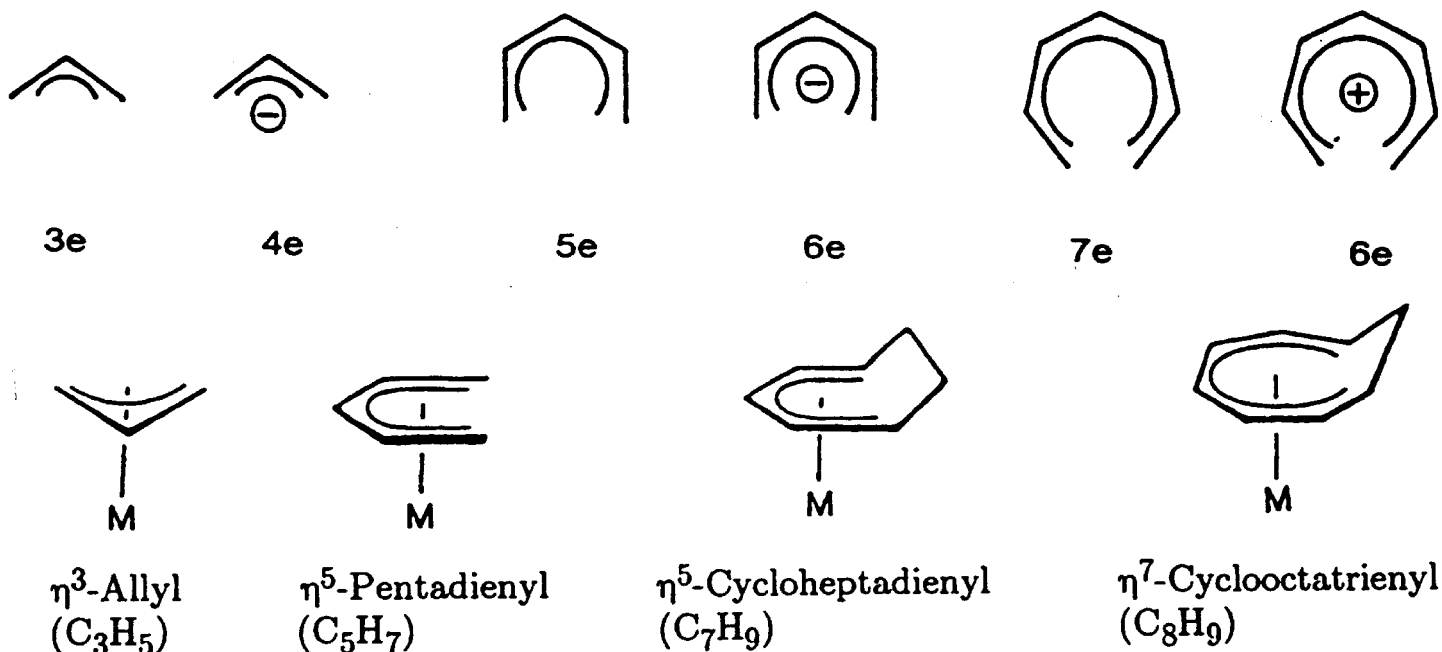


## 7.7 Andere Enyl-Liganden

Komplexe der cyclischen  $\pi$ -Systeme



### Homologe des Allyl-Systems:



### Homologe der Bis-aren-Sandwich-Verbindungen:

Beispiele von  $2\pi$ -Hückel-Aromaten:  $[C_3H_3]^+$

Beispiele von  $6\pi$ -Aromaten:  $[C_5H_5]^-$ ,  $[C_7H_7]^+$

Beispiele von  $10\pi$ -Aromaten:  $[C_8H_8]^{2-}$

