

Protokoll zum Versuch der metallorganischen Verbindungen

Von Xaver Wurzenberg und Thomas Altenburg
18.5.2004

Bis(η^5 -cyclopentenyl-Nicke) Ni(η^5 -C₂H₅), Nickelocen

Allgemein:

Unter metallorganischen Verbindungen versteht man im Allgemeinen Verbindungen zwischen Metallen und Kohlenstoff, wie sie bei Nickelocen auftreten. Nickelocen leitet sich von Ferrocen ab, das als erstes von den beiden Verbindungen entdeckt wurde. Die Struktur von Nickelocen ist eine Sandwich-Struktur, in der Mitte das Ni²⁺, oben drüber und unten drunter parallel zu einander die Cyclopentadienyl-Moleküle (Cp). Damit hat man auch die oben erwähnten Me-C-Verbindungen. Man entdeckte zufällig diese Art der Verbindung von einem Metall mit einem organischen Molekül, als man ein Cp mit FeCl₃ zu einer Grignard-Verbindung umsetzen wollte. Diese Verbindung ist nur stabil, wenn man ein Zentral-Metall-Atom verwendet, das mindestens ein d-Orbital besetzt hat. Weiter funktioniert die Reaktion nur, wenn man eine aromatische und zyklische organische Komponente verwendet. Die Verbindung ist wegen der 18-Elektronen-Regel der Elemente mit d-Schalen stabil. 18 Elektronen setzen sich zusammen aus den 2 s-Elektronen und 6 p-Elektronen und 10 d-Elektronen, diese Positionen können alle besetzt werden, um Bindungen herzustellen. Hier liefern die beiden Cp-Ringe jeweils 5 Elektronen und das Ni²⁺ liefert 8 Elektronen, was als Summe wieder 18 Elektronen liefert. Die 18-Elektronen-Regel ist damit erfüllt. Stabilisiert wird dieser Komplex weiterhin durch s-, p-, d-Bindungen, wobei eine Rückbindung der antibindenden Orbitale des Cp's und des d-Orbitals des Zentral-Metallkations stattfindet. Die beiden organischen Cp-Ringe sind ekliptisch zueinander, aber die Rotationsbarriere ist sehr gering (ca. 4 kJ*mol⁻¹), so dass sie sich bei Raumtemperatur nahezu frei drehen können.

Durchführung:

Um die Reaktion durchzuführen, wird frisch destilliertes Cyclopentadien benötigt. Dies wird aus einer Retro-Diels-Alder-Spaltung von Dicyclopentadien gewonnen. Man destilliert dazu Dicyclopentadien unter Schutzgas bei ca. 160°C. Die Apparatur wurde vorher wasser- und sauerstofffrei durch ausheizen und befüllen mit Stickstoff, gemacht. Die Vorlage wird auf -78°C mit Trockeneis gekühlt, da sonst die Diels-Alder-Rückreaktion zu Dicyclopentadien erfolgt. Das frisch destillierte Cyclopentadien (ca. 6ml) wird in einen Tropftrichter gefüllt, der auf einem Dreihalsrundkolben steckt. Im Dreihalsrundkolben wird 60ml DME und 25g KOH vorgelegt. Man tropft das Cyclopentadien langsam zu und rührt kräftig, das ganze unter Schutzgas. Man bereitet in einem weitem Kolben unter Schutzgas eine Lösung von 7,5g Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat gelöst in 32,5ml DMSO vor, und tropft diese unter Schutzgas innerhalb von 45 Minuten auf die Cyclopentadien-Lösung. Man rührt nun noch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur. Anschließend wird die Lösung auf eine Mischung aus 90ml konz. HCl mit 100g crushed Eis gegeben und unter Schutzgas weitergerührt. Es sollen sich grüne Kristalle bilden, die dann unter Schutzgas mit einer Fritte abgesaugt werden. Da sich hier aber nur eine Emulsion aus einem dunkelgrünem Öl, anscheinend Nickelocen, und dem crushed Eis mit der konz. HCl, hellgelbliche Färbung, gebildet hat, wurde auf das Absaugen verzichtet und hier abgebrochen. Eine Ausbeuteberechnung entfällt deswegen auch.

Toxikologie

- NiCl_2 R-Satz: R 22, 43, 50/53
S-Satz: S 24, 37, 45, 61
giftig, umweltgefährdend, sensibilisierend
- Dicyclopentadien (Cyclopentadien) R-Satz: R 11, 20/22, 36/37/38, 51/53
S-Satz: S 36/37, 61
leicht entzündlich, gesundheitsschädlich, reizend, umweltgefährlich
- Dimethylsulfoxid (DMSO) R-Satz: -/-
S-Satz: -/-
unbedenklich
- Ethylenglycoldimethylether (DME) R-Satz: R 60, 61, 11, 19, E20
S-Satz: S 53, 16, 24/25, 37, 45
fortpflanzungsgefährdend, leicht entzündlich, gesundheitsschädlich
- HCl (konz) R-Satz: R 34-37
S-Satz: S 26-36/37/39-45
ätzend, giftig bei Verschlucken
- KOH R-Satz: R 35
S-Satz: S 26, 36/37/39, 45
ätzend

Literatur

- Brauer: Handbuch der präp. anorg. Chemie, Band 1, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, 3. Auflage, S.1849f
- Christoph Elschenbroich: Organometall Chemie, Teuchner, 2003, 4. Auflage, S. 450ff
- (Skript der TU Chemnitz) → Versuchsdurchführung