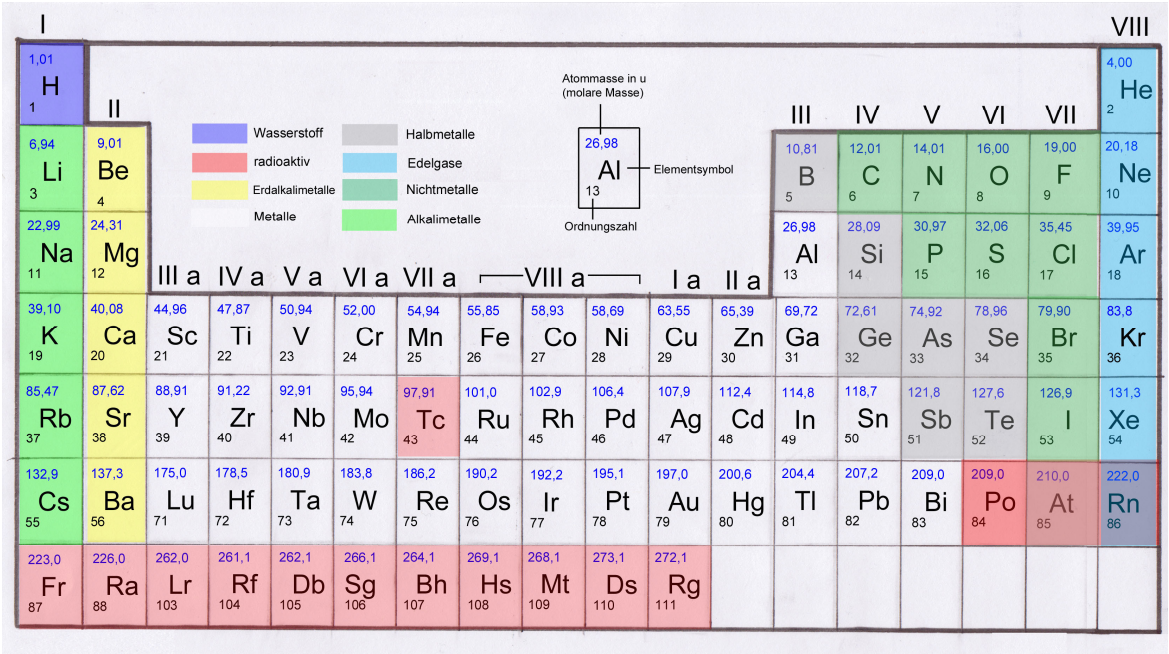
Chemie der Übergangsmetalle (Koordinationschemie)



Geschichte: Als Vater der modernen Koordinationschemie gilt der aus dem Elsaß stammende und an der Universität Zürich lehrende Alfred Werner. Ihm gelang es das seltsame (daher: komplexe), allen damaligen Vorstellungen von Bindungstheorie widersprechende Verhalten der Übergangsmetallverbindungen zu deuten.

Dies gelang ihm insbesondere an der damals rätselhaften Substanzklasse der Ammoniakkomplexe von Cobalt(III)chlorid.

Davon kannte man vier Verbindungen, die nach ihren Farben benannt wurden.

Komplex	Farbe	Name	Reaktion mit Ag^+
$CoCl_3.6NH_3$	gelb	Luteo-Komplex	3 AgCl ↓
$CoCl_3.5NH_3$	purpur	Purpureo-Komplex	2 AgCl ↓
$CoCl_3.4NH_3$	Grün	Praseo-Komplex	1 AgCl ↓
$CoCl_3.4NH_3$	violett	Violeo-Komplex	1 AgCl ↓

Werner deutete diese Befunde als Indiz für Verbindungen in denen Chlorid einerseits ionisch und andererseits in gebundener Form vorliegt. Er postulierte am Metallion eine gleichbleibende Anzahl von Liganden. Durch Analyse der möglichen Stereoisomere der verschiedenenVerbindungstypen gelang es ihm zu zeigen, daß die räumliche Anordnung der Substituenten um das Metallatom in Form eines Oktaeders vorliegen muß.

Für seine bahnbrechenden Leistungen auf dem Gebiet der Komplexchemie erhielt er 1913 den Nobelpreis für Chemie.

Definitionen der Koordinationschemie

- *Übergangselemente:* Elemente der Gruppen 3-12
  Unterteilt in 1., 2. und 3. Reihe
- *Komplex- oder Koordinationsverbindungen:* Verbindungen der Übergangselemente mit geladenen oder neutralen Liganden
- *Koordinative Bindung:* Im Gegensatz zur normalen kovalenten Bindung ($2e^-$, 2 Zentren), wo jeder Partner ein Elektron einbringt fungiert bei der koordinativen Bindung ein Partner (Ligand) als Donor und einer (Metall) als Akzeptor. (Dieser Formalismus sagt jedoch nichts über die wirkliche Elektronenverteilung zwischen den Partnern aus).
- *Liganden:* Neutrale oder geladene Moleküle oder Atome die über ein (einzähnig) oder mehrere Atome (mehrzähnig) zum Zentralatom koordinieren.
- *Homoleptischer Komplex:* Nur ein Ligandentyp (z.B. $TiCl_4$).
- *Heteroleptischer Komplex:* Mehrere Ligandtypen (z.B. Cp_2TiCl_2).
- *Koordinationszahl:* Anzahl der Atome die zum Zentralatom binden. (In der "klassischen" Koordinationschemie eindeutiger, in der metallorganischen Chemie problematischer Begriff).
- *Oxidationszahl:* Ladung, die ein Atom hätte, wenn das ganze Molekül elektrostatisch aufgebaut wäre.

Klassifizierung der Ionen nach Pearson:

Harte Säure: Hohe positive Ladung, wenig deformierbar und polarisierbar, stark polarisierend, Edelgaskonfiguration. Je kleiner der Ionenradius und je höher die Kernladung, desto härter.

$Li^+ > Na^+ > K^+$ $Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^+$

Weiche Säure: Geringe positive Ladung, groß, leicht deformier- und polarisierbar. Leicht anregbare äußere Elektronen.

Pearson-Prinzip: Bevorzugt stabile Wechselwirkungen: *hart-hart* (eher elektrostatisch).
weich-weich (eher kovalent).

Versuch der Quantifizierung der Härte:

$$BH^+ + CH_3Hg^+ \rightleftharpoons H^+ + CH_3HgB+$$

Untersucht wird das Gleichgewicht der Konkurrenzreaktion der extrem weichen Säure CH_3Hg^+ und der harten Säure H^+ mit der zu untersuchenden Base (vgl. Tabelle).

Symbiose: Manche Lewis-Säuren können in ihrer Härte variieren, in Abhängigkeit von ihren Substituenten. Die harte Base Fluor verändert den Charakter des Bors zu größerer Härte, während das Hydrid als weiche Base das Bor weicher macht.

Tabelle: Harte und weiche Säuren

Harte Säuren

H^+, Li^+, Na^+, K^+ (Rb^+, Cs^+)
Be^{2+}, $Be(CH_3)_2$, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} (Ba^{2+})
Sc^{3+}, La^{3+}, Ce^{4+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}, Th^{4+}, U^{4+}, UO_2^{2+}, Pu^{4+}
Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, VO^{2+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}, MoO^{3+}, WO^{4+}, Mn^{2+}, Mn^{7+}, Fe^{3+}, Co^{3+}
BF_3, $BC1_3$, $B(OR)_3$, Al^{3+}, $Al(CH_3)_3$, $A1C1_3$, $A1H_3$, Ga^{3+}, In^{3+}
CO_2, RCO^+, NC^+, Si^{4+}, Sn^{4+}, CH_3Sn^{3+}, $(CH_3)_2Sn^{2+}$
N^{3+}, RPO^{2+}, $ROPO^{2+}$, As^{3+}
SO_3, RSO_2^+, $ROSO_2^+$
Cl^{3+}, Cl^{7+}, I^{5+}, I^{7+}
HX (Wasserstoffbindungen bildende Moleküle)

Säuren im Grenzbereich

Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}
Rh^{3+}, Ir^{3+}, Ru^{3+}, Os^{2+}
$B(CH_3)_3$, GaH_3
R_3C^+, $C_6H_5^+$, Sn^{2+}, Pb^{2+}
NO^+, Sb^{3+}, Bi^{3+}
SO_2

Weiche Säuren

$Co(CN)_5^{3-}$, Pd^{2+}, Pt^{3+}, Pt^{4+}
Cu^+, Ag^+, Au^+, Cd^{2+}, Hg^+, Hg^{2+}, CH_3Hg^+
BH_3, $Ga(CH_3)_3$, $GaC1_3$, $GaBr_3$, GaI_3, Tl^+, $Tl(CH_3)_3$
CH_2, Carbene
π-Acceptoren: Trinitrobenzol, Chloranil, Chinone, Tetracyanoethylen
HO^+, RO^+, RS^+, RSe^+, Te^{4+}, RTe^+
Br_2, Br^+, I_2, I^+, ICN usw.
O, C1, Br, I, N, $RO^{\cdot}$, $RO_2^{\cdot}$
M^0 (Metall-Atome) and massive Metalle

Tabelle: Harte und weiche Basen

Harte Basen

NH_3, RNH_2, N_2H_4
H_2O, OH^-, O^{2-}, ROH, RO^-, R_2O,
CH_3COO^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-
F^-, (Cl^-)

Basen im Grenzbereich

$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N, N_3^-, N_2
NO_2^-, SO_3^{2-}
Br^-

Weiche Basen

H^-
R^-, C_2H_4, C_6H_6, CN^-, RNC, CO
SCN^-, R_3P, $(RO)_3P$, R_3As
R_2S, RSH, RS^-, $S_2O_3^{2-}$
I^-

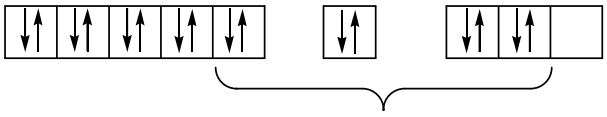
VB-Beschreibung der Komplexbindung

Pt^0: [Xe] $4f^{14}$	$5d^8$	$6s^2$	$6p^0$	Grundzustand des Atoms.
Pt^{2+}: [Xe] $4f^{14}$	$5d^8$	$6s^0$	$6p^0$	Grundzustand des Ions.

Pt^{2+}: [Xe] $4f^{14}$

Angeregter Zustand des Ions.

$PtCl_4^{2-}$: [Xe] $4f^{14}$



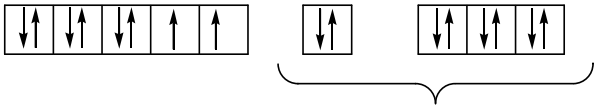
von 4 Cl^--Ionen beigesteuerte Elektronen

dsp^2-Hybrid ≅ quadratisch planare Geometrie

Beschreibung der quadratisch planaren Geometrie als dsp^2-Hybrid

Ni^0: [Ar]	$3d^8$	$4s^2$	$4p^0$	Grundzustand des Atoms.
Ni^{2+}: [Ar]	$3d^8$	$4s^0$	$4p^0$	Grundzustand des Ions.

$NiCl_4^{2-}$: [Ar]



von 4 Cl^--Ionen beigesteuerte Elektronen

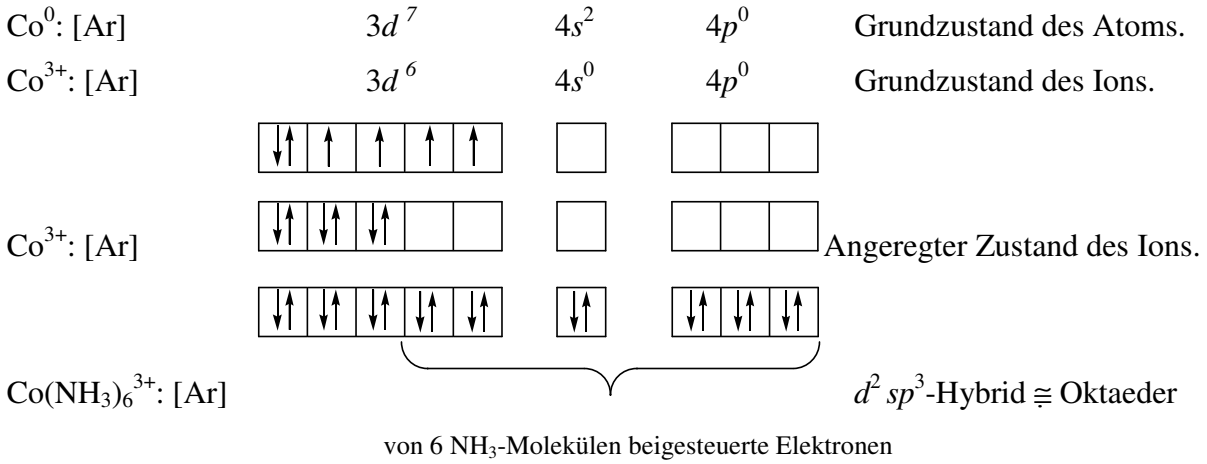
sp^3-Hybrid ≅ Tetraeder

Beschreibung der tetraedrischen Geometrie als sp^3-Hybrid

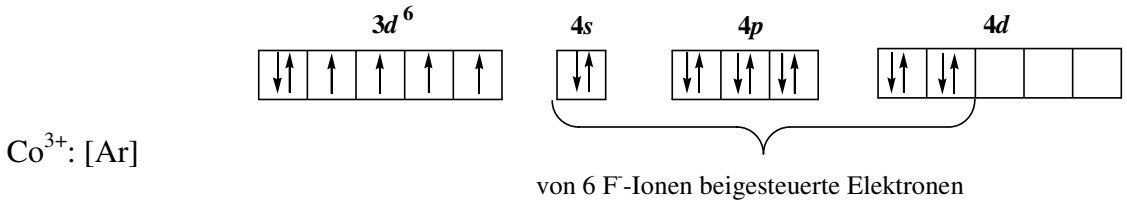
Magnetisches Kriterium der Bindungsart

Beim Tetraeder, der als sp^3-Hybrid gebildet wird, findet man ungepaarte Elektronen, die Verbindung ist also paramagnetisch. Im Gegensatz dazu ist der quadratisch planare Komplex diamagnetisch. Durch die Untersuchung des Magnetismus einer Verbindung ist also ein Rückschluß auf ihre Geometrie möglich.

VB-Beschreibung oktaedrischer Komplexe



Beschreibung der oktaedrischen Geometrie als d^2sp^3-Hybrid (diamagnetisch)



Beschreibung der oktaedrischen Geometrie als sp^3d^2-Hybrid (paramagnetisch)

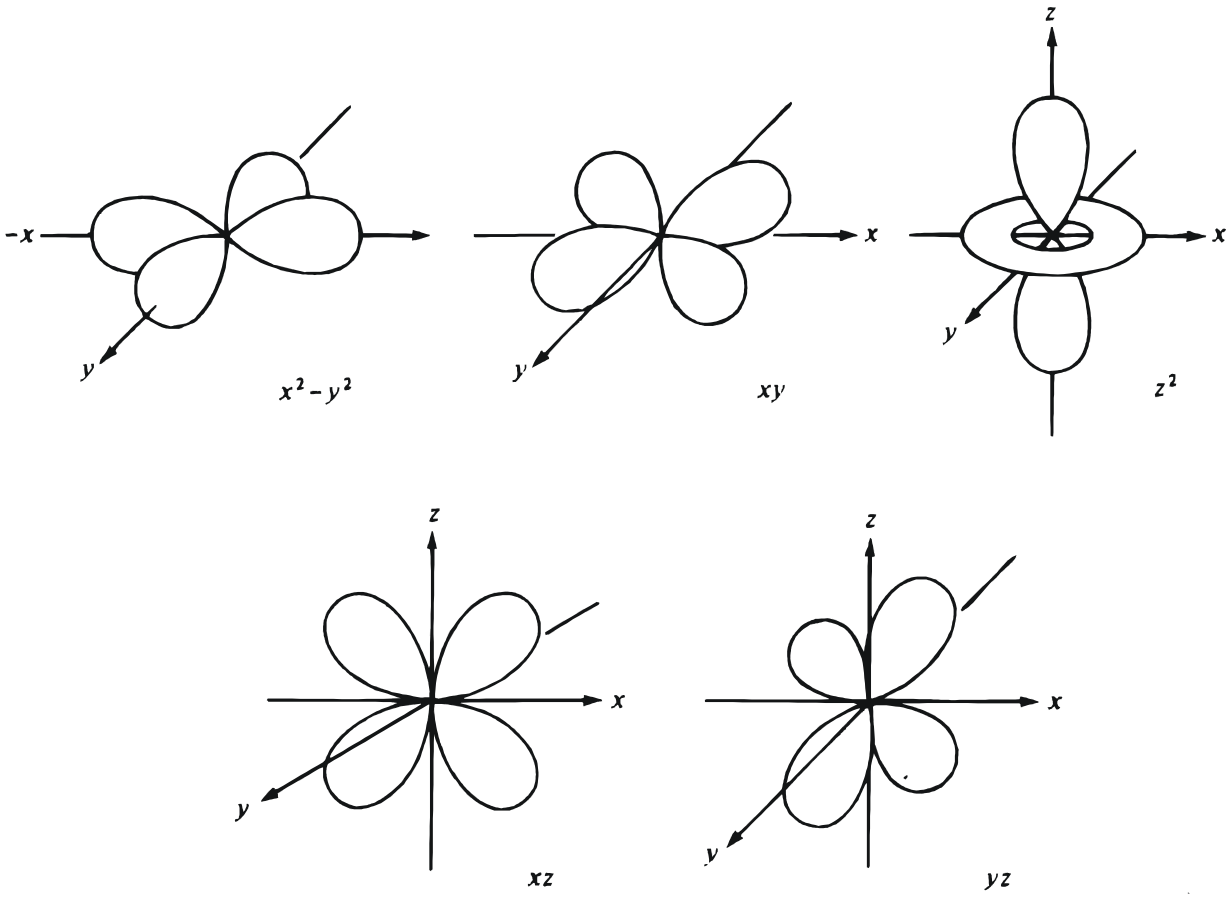
Elektroneutralitätsprinzip

Durch die Elektronen, die von den Liganden mit denen die *d*-Orbitale des Metalls aufgefüllt werden entstehen formal negativ geladene Metallionen. Durch die unterschiedliche Elektronegativität der Liganden und der Metallionen ist die Elektronendichte jedoch nicht gleichmäßig zwischen Metall und Ligand verteilt sondern zu den Liganden hin verschoben. Pauling et al. fanden, daß bei stabilen Komplexen das Zentralatoms fast ungeladen vorliegt.

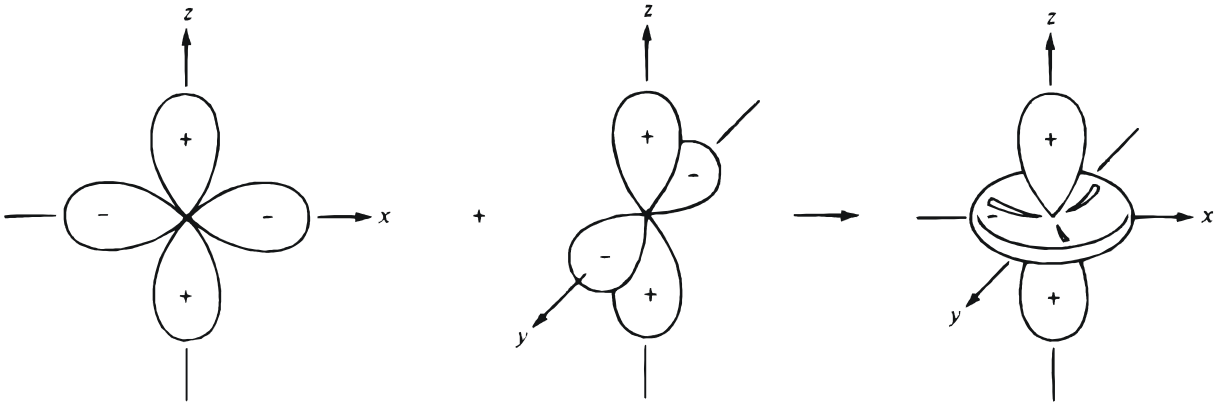
Tabelle: Halbquantitative Ladungsverteilung in Be- und Al-Komplexen

$[Be(H_2O)_4]^{2+}$	$[Be(H_2O)_6]^{2+}$	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$[Al(NH_3)_6]^{3+}$
Be: -0.08	Be: -1.12	Al: -0.12	Al: -1.08
4O: -0.24	6O: -0.36	6O: -0.36	6N: -1.20
8H: +2.32	12H: +3.48	12H: +3.48	18H: +2.88
Σ: +2.00	Σ: +2.00	Σ: +3.00	Σ: +3.00

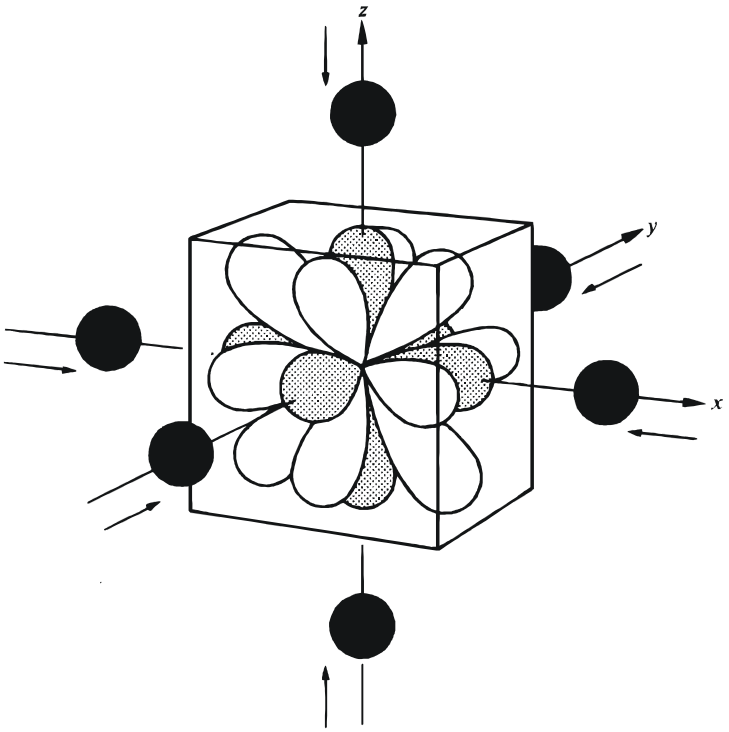
Räumliche Anordnung der fünf d-Orbitale



Darstellung des d_{z^2}-Orbitals als Linearkombination der Orbitale $d_{z^2-x^2}$ und $d_{z^2-y^2}$

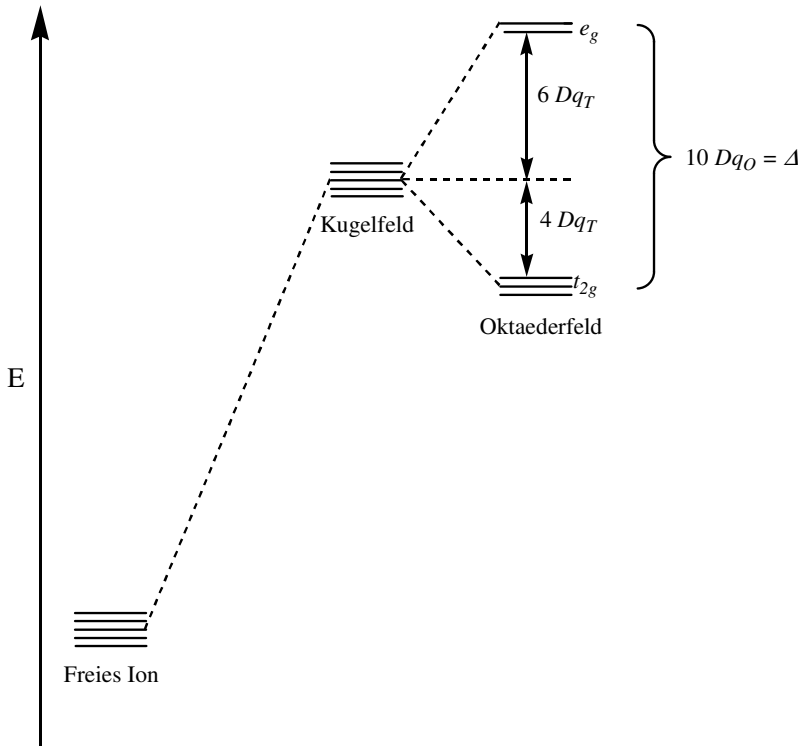


d-Orbitale in einem oktaedrischen Feld.

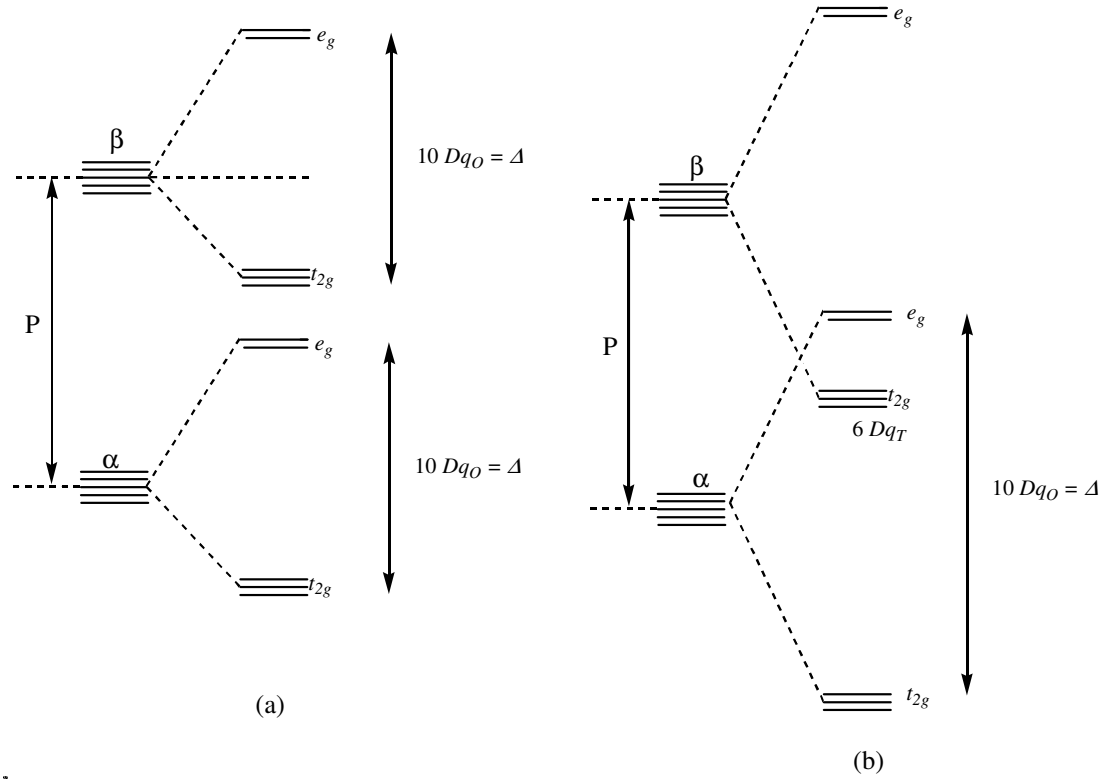


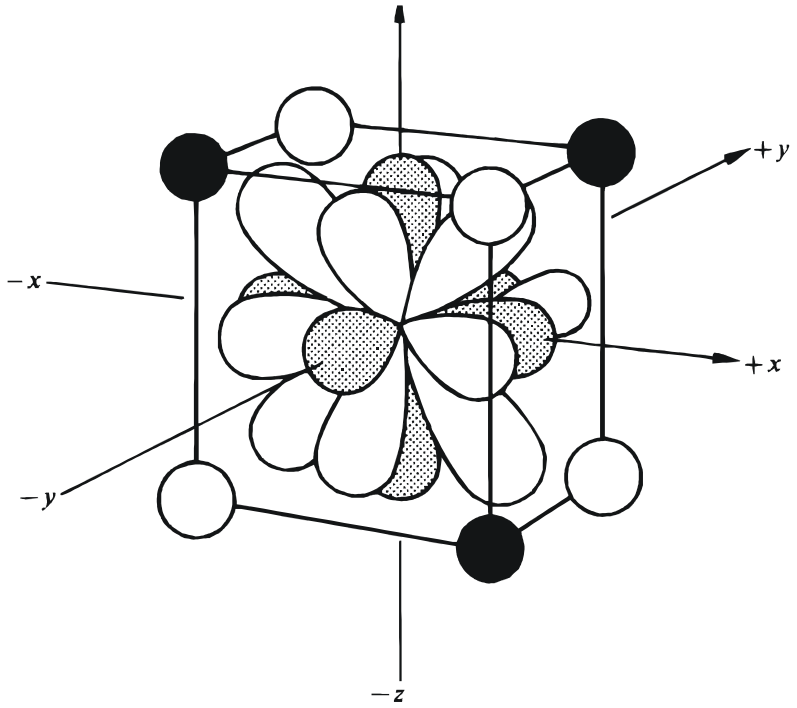
Die e_g-Orbitale sind schattiert, die t_{2g}-Orbitale weiß. Der Gürtelbereich des d_{z^2}-Orbitals ist zugunsten einer besseren Erkennbarkeit weggelassen worden.

Aufspaltung der Energie der fünf entarteten d-Orbitale durch ein oktaedrisches Ligandenfeld.



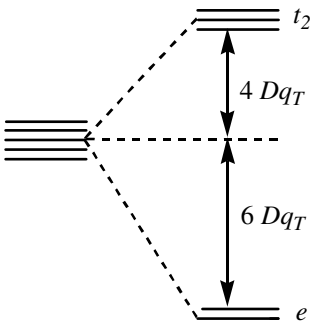
Besetzung der Orbitale mit Elektronen in Abhängigkeit von der Ligandfeldstärke





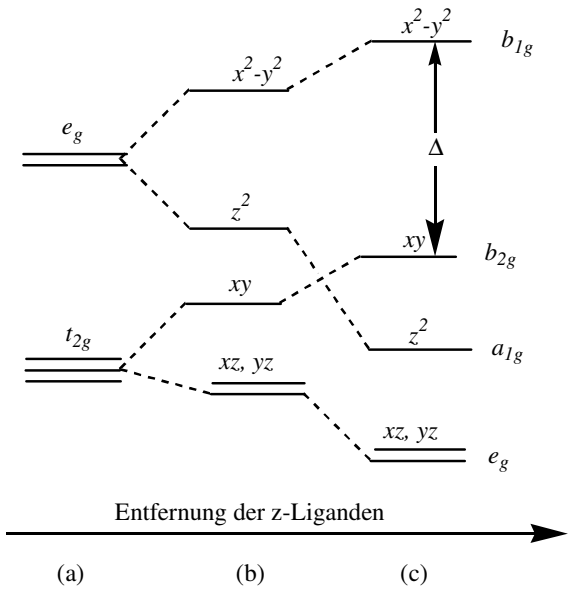
Der Einfluß des Feldes aller acht Liganden beträgt 8/9 desjenigen, den sechs oktaedrisch angeordnete Liganden ausüben würden. Jede der beiden Gruppen von tetraedrisch angeordneten Liganden (❍ oder ●) erzeugt 4/9 der Wirkung eines Oktaederfeldes.

Orbitalaufspaltung im tetraedrischen Feld



Die Aufspaltung erfolgt umgekehrt proportional zur Aufspaltung im oktaedrischen Feld

Quadratisch planare Geometrie



Veränderung der Energieniveaus bei der Dehnung eines oktaedrischen Komplexes (a), über eine tetragonale Symmetrie (b) biszum Grenzfall quadratisch planarer Koordination (c). Das d_z2-Orbital (a_{1g}) kann bei einem quadratischen Koplex tiefer liegen als das e_g-Niveau (d_{xz}, d_{yz}).

Spektrochemische Reihe

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^- < F^- < OH^- < ox < H_2O < NCS^- < CH_3CN$
$< NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < phosph < CH_3^- < C_5H_6^- < CN^- < CO$

MO-Betrachtung der Bindungen in einem Komplex

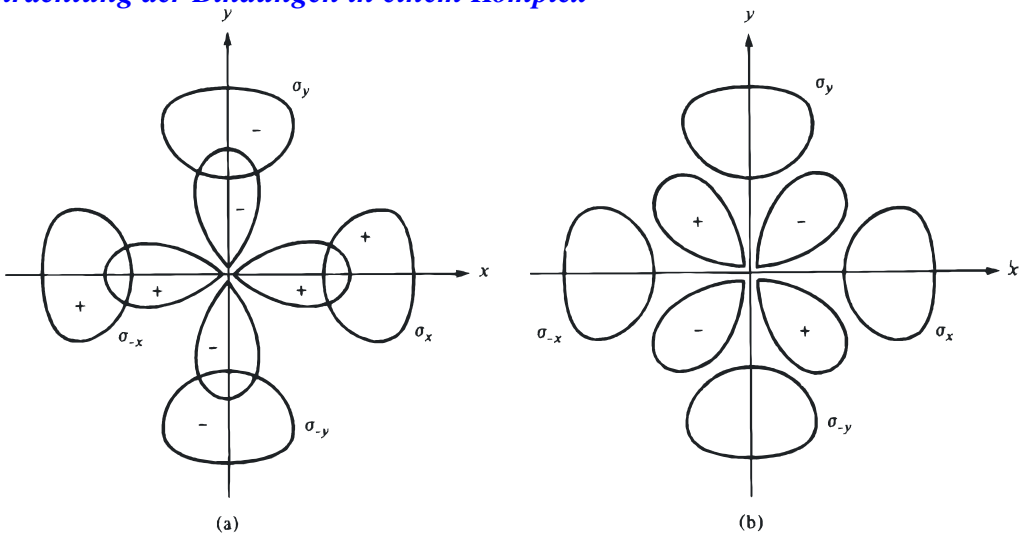
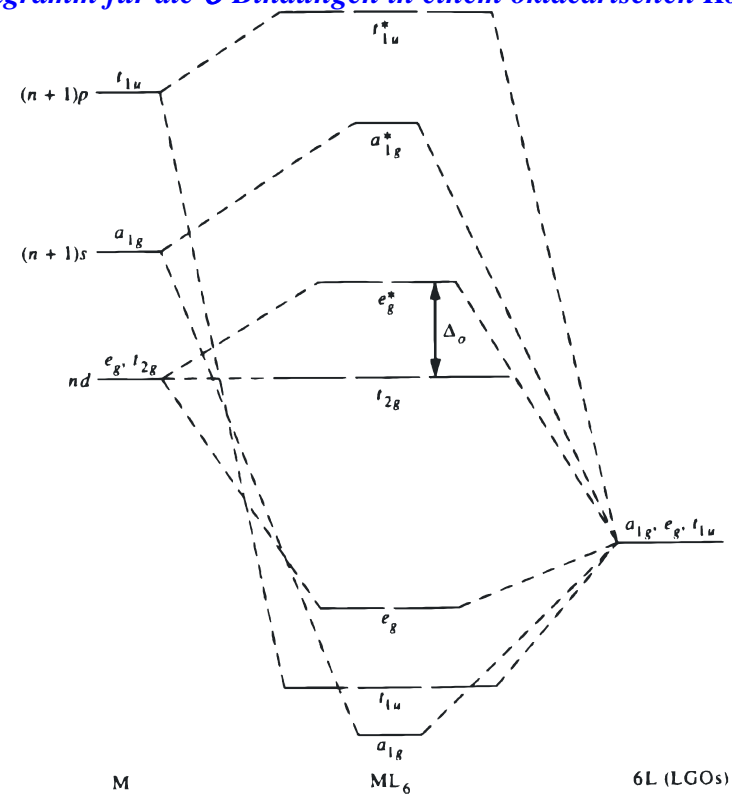


Abbildung: Überlappung von Ligandenorbitalen in der xy-Ebene mit dem $d_{x^2-y^2}$-Orbital (a) und dem d_{xy}-Orbital (b) des Zentralatoms. Bei geeigneter Wahl der Vorzeichen ergibt sich eine bindende Überlappung mit dem $d_{x^2-y^2}$-Orbital. Dagegen ist eine bindende Wechselwirkung mit dem d_{xy}-Orbital nicht möglich.

Energieniveaudiagramm für die σ-Bindungen in einem oktaedrischen Komplex



π-Bindungen in Koordinationsverbindungen

Typ	Beschreibung	Beispiele für Liganden
P_π-d_π	Abgabe von Elektronen aus gefüllten *p*-Orbitalen des Liganden in leere *d*-Orbitale des Metalls	RO^-, RS^-, 02^-, F^- , $C1^-$, Br^-, I^-, R_2N^-
D_π–d_π	Abgabe von Elektronen aus gefüllten *d*-Orbitalen des Metalls in leere *d*-Orbitale des Liganden	R_3P, R_3As, R_2S
D_π–π^*	Abgabe von Elektronen aus gefüllten *d*-Orbitalen des Metalls in leere antibindende π-Orbitale des Liganden	CO, RNC, Pyridin, CN^-, N_2, NO_2^-, Ethylen
D_π–σ^*	Abgabe von Elektronen aus gefüllten *d*-Orbitalen des Metalls in leere antibindende σ-Orbitale des Liganden	H_2, R_3P, Alkane

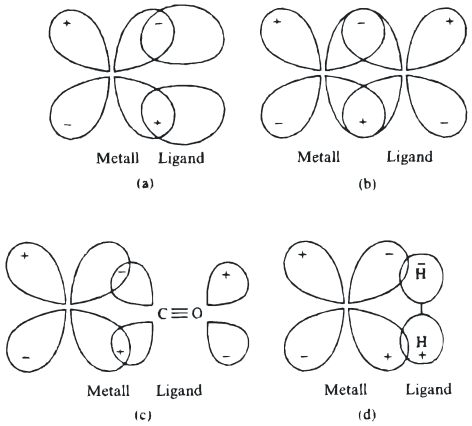


Abbildung: π-Überlappung zwischen einem Metall-*d*-Orbital und (a) einem *p*-Orbital, (b) einem *d*-Orbital, (c) einem antibindenden π-Molekülorbital (π*) und (d) einem antibindenden σ-Molekülorbital (σ*).

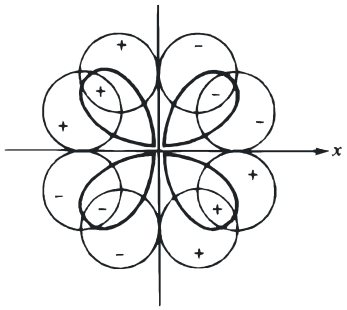
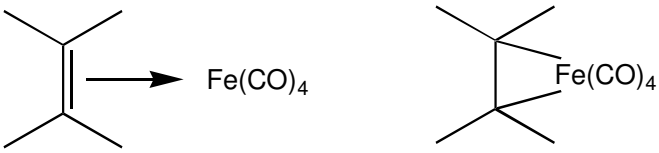


Abbildung: π-Überlappung der Liganden-gruppenorbitale von t_{2g}-Symmetrie mit dem Metallorbital d_{xy}.

Metallorganische Chemie der Übergangselemente

Formale Oxidationstufen

Die formale Oxidationsstufe bezeichnet die Ladung des Metalls in einem ionischen Modell. Bei strukturell nicht genau bekannten oder definierten Komplexen kann es zu Unklarheiten kommen.



$2\ e^-$ + $d^8 + 4 * 2\ e^-$ $\qquad$ $2 * 2\ e^- + d^6 + 4 * 2\ e^-$

18 VE $\qquad$ 18 VE

Die Tabelle zeigt die Konfiguration der d-Elektronen in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe.

Gruppen nummer		4	5	6	7	8	9	10	11	
Erste Reihe	3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	
Zweite Reihe	4d	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	
Dritte Reihe	5d	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	
	0	4	5	6	7	8	9	10	--	
	I	3	4	5	6	7	8	9	10	
Oxidationsstufe	II	2	3	4	5	6	7	8	9	d^n
	III	1	2	3	4	5	6	7	8	
	IV	0	1	2	3	4	5	6	7	

18-Elektronenregel

Verschiedene Modelle (ionisch und neutral) geben unterschiedliche Elektronenbeiträge der Liganden, je nachdem ob das Zentralatom als oxidiert oder 0-wertig betrachtet wird.
Die Summe der VE muss jedoch bei konsequenter Verwendung eines Modell stets gleich bleiben.

Die Tabellen zeigen die Anzahl der vom Liganden zur Verfügung gestellten Elektronen für beide Methoden.

Ligand	Typ	Kovalentes Modell	Ionisches Modell
Me, Cl, Ph, Cl, η^1-Allyl, NO (gebogen)[a]	X	1e	2e
Elektronenpaar donoren: CO, NH	L	2e	2e
π-Bindungsdonoren: C_2H_4	L	2e	2e
σ-Bindungsdonoren: (H_2)	L	2e	2e
η^3-Allyl, η^3-Acetat	LX	3e	4e
NO(linear)[a]	LX	3e	4e
η^4-Butadien	L_2[b]	4e	4e
η^5-Cp	L_2X	5e	6e
η^6-Aryl	L_3	6e	6e

[a] Lineares NO wird im ionischen Modell als NO^+ betrachtet.
[b] Die alternative Ansichtsweise LX_2 führt zur selben Anzahl von Elektronen.

Gründe und Grenzen der 18-Elektonenregel

Class	Number of valence electrons	18 VE rule
I	··· 16 17 18 19 ···	not obeyed
II	··· 16 17 18	not exceeded
III	18	obeyed

How does the nature of the central atom as well as the ligands determine whether a complex belongs to class I, II or III?

GUIDING PRINCIPLES:

- bonding orbitals should be
- nonbonding orbitals may be
- antibonding orbitals should not be

} occupied

COMMENTS:

Class I: The splitting Δ_0 is relatively small for $3d$ metals as well as for ligands at the lower end of the spectrochemical series.

- t_{2g} is nonbonding and can be occupied by 0–6 electrons.
- e_g^* is weakly antibonding and can be occupied by 0–4 electrons.

Therefore, 12–22 valence electrons can be accomodated, i.e., the 18 VE rule is not obeyed. Due to their inherently-small splitting Δ_{tetr}, tetrahedral complexes also belong to this class.

Class I	n(VE) ≧ 18	
	$n(d)$	n(VE)
TiF_6^{2-}	0	12
VCl_6^{2-}	1	13
$V(C_2O_4)_3^{3-}$	2	14
$Cr(NCS)_6^{3-}$	3	15
$Mn(CN)_6^{3-}$	4	16
$Fe(C_2O_4)_3^{3-}$	5	17
$Co(NH_3)_6^{3+}$	6	18
$Co(H_2O)_6^{2+}$	7	19
$Ni(en)_3^{2+}$	8	20
$Cu(NH_3)_6^{2+}$	9	21
$Zn(en)_3^{2+}$	10	22

Class II: Δ_0 is larger for $4d$ and $5d$ metals (especially in high oxidation states), and for σ ligands in the intermediate and upper ranges of the spectrochemical series.

- t_{2g} is essentially nonbonding and can be occupied by 0–6 electrons.
- e_g^* is more strongly antibonding and thus no longer available for occupancy.

Consequently, the valence shell contains 18 VE or less. A similar splitting Δ_0 (t_{2g}, e_g^*) is also observed for complexes of the $3d$ metals with ligands possessing extremely high ligand field strength (e.g. CN^-).

Class II	n(VE) ≦ 18	
	$n(d)$	n(VE)
ZrF_6^{2-}	0	12
WCl_6	0	12
WCl_6^-	1	13
WCl_6^{2-}	2	14
TcF_6^{2-}	3	15
$OsCl_6^{2-}$	4	16
$W(CN)_8^{3-}$	1	17
$W(CN)_8^{4-}$	2	18
PtF_6	4	16
PtF_6^-	5	17
PtF_6^{2-}	6	18
$PtCl_4^{2-}$	8	16

Class III: Δ_0 is largest for ligands at the uppermost end of the spectrochemical series (good π-acceptors like CO, PF_3, olefins, arenes).

- t_{2g} becomes bonding due to the interaction with π orbitals of the ligands and should be occupied by 6 electrons.
- e_g^* is strongly antibonding and remains empty.

Therefore the 18 VE rule is obeyed, unless steric reasons prevent the attainment of an 18 VE shell [$V(CO)_6$ (17 VE), WMe_6 (12 VE)].

Organometallic compounds of the transition metals almost exclusively belong to class III.

Class III	n = 18		
	$n(d)$	n(L)	n(VE)
$V(CO)_6^-$	6	12	18
$CpMn(CO)_3$	7	11	18
$Fe(CN)_6^{4-}$	6	12	18
$Fe(PF_3)_5$	8	10	18
$Fe(CO)_4^{2-}$	10	8	18
$CH_3Co(CO)_4$	9	9	18
$Ni(CNR)_4$	10	8	18
$Fe_2(CO)_9$	8	10	18
$[CpCr(CO)_3]_2$	6	12	18

Metallalkylkomplexe

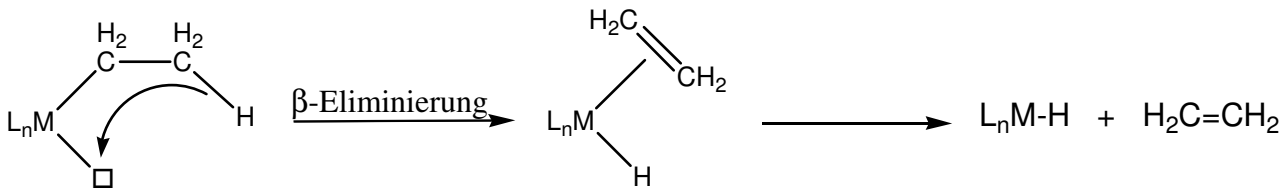
Historisches: Erste Metallalkyle erhielt Frankland 1848 beim Versuch das Ethylradikal durch die Umsetzung von Ethyliodid mit Zink. Die farblose Flüssigkeit die er erhielt war Diethylzink. Die Chemie dieser und der analogen Mg-Verbindungen wurde in der Folge von Barbier und Grignard eingehend untersucht und erwies sich als sehr befruchtend für die organische Synthese.

Pope und Peachey stellten 1909 mit Me_3PtI die erste Alkyl-Übergangsmetallverbindung dar. Die Tatsache daß es zwischen 1920 und 1940 nicht gelang weitere Verbindungen dieses Typs herzustellen führte zur Überzeugung, daß die Metall-C Bindung so schwach sei, daß stabile Verbindungen generell nicht möglich seien.

Erst später wurde klar, daß dieses thermodynamische Argument falsch ist (E_{Diss} M-C: 30-65 kcal/mol) sondern vielmehr die kinetische Labilität der Verbindungen für die vielfältigen Wege zur Umwandlung bzw. Zersetzung verantwortlich ist.

Bei Kenntnis dieser Abbauwege ist es möglich Komplexe zu planen, die diese Routen nicht oder nicht so einfach beschreiten könne und daher stabiler sind.

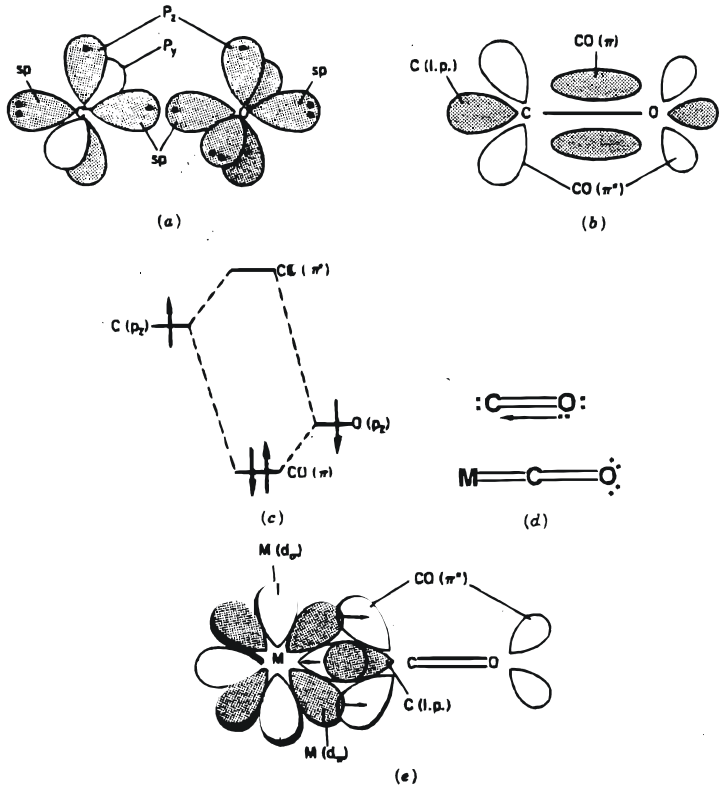
β-Hydrideliminierung:



Die β-Eliminierung bedingt am Metall eine Erhöhung der VE-Anzahl um +2, sie ist daher für 16 VE-Komplexe wesentlich wahrscheinlicher als für 18 VE-Komplexe. Die letzteren geben die Reaktion deshalb meist nach vorheriger Dissoziation eines Liganden.

Auch Hauptgruppenmetallalkyle sind zu dieser Reaktion befähigt, jedoch scheinen die Übergangselemente besser in der Lage zu sein den Übergangszustand zu stabilisieren, d.h. die Aktivierungsenergie dieser Verbindungen ist somit kleiner was zu erhöhter Reaktivität führt.

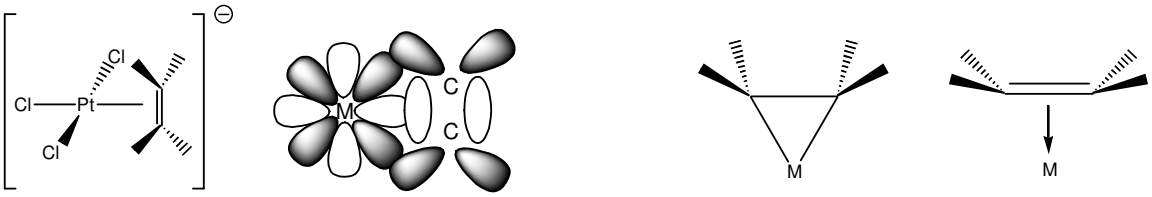
π-Akzeptorkomplexe

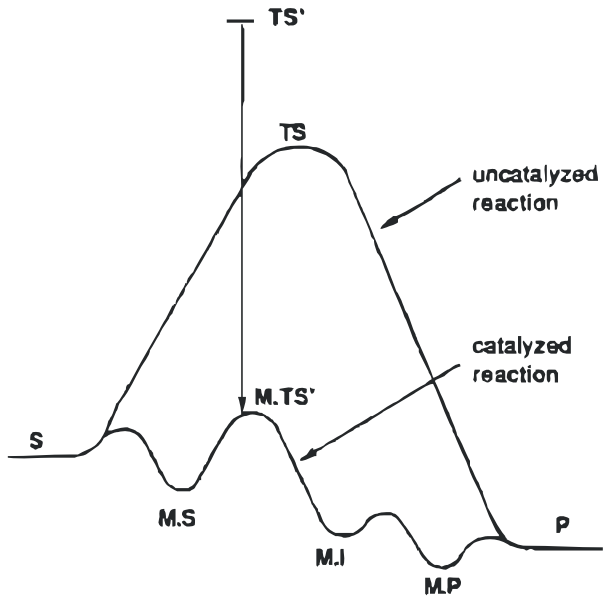


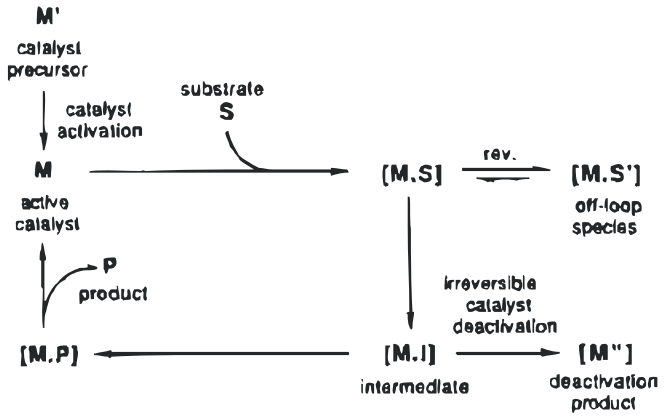
Elektronische Struktur von CO und Carbonylkomplexen: Schattierung bedeutet besetzte Orbitale (a) und die Bindung zwischen C und O, wobei jedes Atom zwei p-Orbitale und zwei *sp* Hybridorbitale besitzt. In (b), ist nur eines der beiden normal aufeinander stehenden π-Orbitale zu sehen. (c) Ein M.O. Diagram der π-Bindung von CO. (d) Valence bond Darstellungen von CO und dem MCO Fragment. (e) Eine M.O. Darstellung des MCO Fragments. Wieder ist nur eines der beiden normal aufeinander stehenden π-Orbitale zu sehen.

π-Komplexe

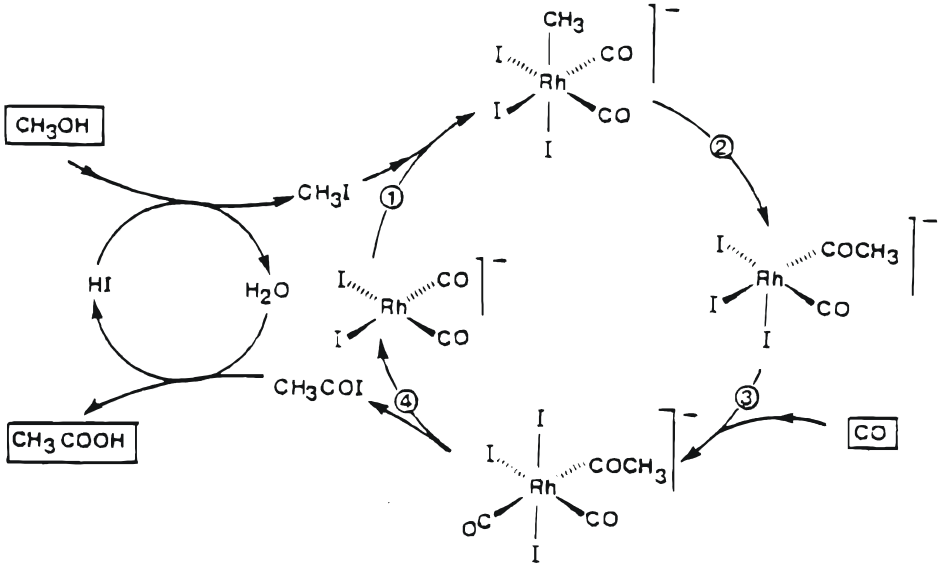
Alkenkomplexe - Dewar -Chatt Modell







A catalyst lowers the activation energy for a chemical reaction. Here the uncatalyzed conversion of substrate S to product P passes by way of the high-energy transition state TS. In this case the metal-catalyzed version goes via a different transition state TS′, which is very unstable in the free state but becomes viable on binding to the catalyst as M.TS′. The arrow represents the M—TS′ binding energy. The uncatalyzed and catalyzed processes do not necessarily lead to the same product as is the case here.

Monsanto-Essigsäure Prozess

$$CH_3OH + CO \xrightarrow[180\,°C/30\,bar]{Rh\,cat.\,I^-} \underset{99\,\%}{CH_3COOH} \qquad \text{Capacity} \approx 10^6\ t/a$$