

AC-3 SKRIPTUM

GRUNDLAGEN DER KOORDINATIONSCHEMIE

(Sundermeyer)

Kapitel 1.1 bis 1.7 sind Stoff der Module **AC-0** und **AC-2**, ab Kapitel 2 beginnt Stoff von **AC-3 (Teil 2, Reaktionsmechanismen, 2 SWS)**

Gliederung

1. Einführung in die Koordinationschemie der Übergangsmetalle / Inneren Übergangsmetalle
 - 1.1 Systematik der Elektronenkonfigurationen
 - 1.2 Koordinationslehre von Alfred Werner
 - 1.3 Isomerie bei Komplexen
 - 1.4 Elektronenstruktur der Komplexe
 - 1.4.1 Die Ligandenfeldtheorie LFT
 - 1.4.2 Diskussion der Ligandenfeldaufspaltung Δ
 - 1.4.3 Größe der Ligandenfeldaufspaltung
(Spektrochemische Reihe, oktaedrische, tetraedrische, quadratisch planare Komplexe, high- und low-spin, Jahn-Teller-Verzerrung, Ligandenfeldstabilisierungsenergie)
 - 1.5 Farbe, magnetische Eigenschaften und Reduktionspotentiale von Komplexen
 - 1.6 MO-Betrachtung bei Komplexen $[ML_n]$, KZ = n
 - 1.6.1 MO-Beschreibung oktaedrischer Komplexe
 - 1.6.2 Einbeziehung v. π -Bindungen beim Oktaeder
 - 1.7 Trends von Eigenschaften bei Verbindungen der d-Metalle (Ionenradien, Hydratations- und Gitterenergien, Oxidationsstufen, Ionisierungsenergien)

- 2. Reaktionsmechanismen der Koordinationschemie
 - 2.1 Ligand-Substitution
 - 2.1.1 Nucleophile Ligandsubstitution nach D, I_d, I_a, A
 - 2.1.2 Radikalische Ligandsubstitution
 - 2.1.3 Metathetische Ligandsubstitution
 - 2.1.4 Ligandsubstitution durch Sequenz aus oxidativer Addition-reduktiver Eliminierung
 - 2.1.5 Katalytische Ligandsubstitution
 - Basenkatalysierte Substitution, D_{cb}
 - Säurekatalysierte Substitution, D_{ca}
 - Elektronentransfer-katalysierte Substitution D_{et}
 - 2.1.6 Aspekte der Stereoselektivität der Ligandsubstitution, Isomerisierungen
 - Pseudorotation, kinetischer *trans*-Effekt
 - 2.2 Thermodynamische Stabilität / Instabilität versus kinetische Inertheit / Labilität v. Kompl.
 - 2.2.1 Gleichgewichte der Ligandsubstitution, Stabilitätstrends, Chelateffekt, HSAB Prinzip, Irving-Williams-Reihe, thermodyn. *trans*-Einfluss
 - 2.2.2 Ligandenfeldeffekte auf Reaktionsgeschwindigkeit der Ligandsubstitution. Kinetisch labile und inerte Metallkationen
 - 2.3 Oxidative Addition/ reduktive Eliminierung
 - 2.3.1 Synchron-Addition orbitalkontrolliert
 - H-H, Si-H, C-H Additionen
 - 2.3.2 SET-induzierte Radikalchemie schrittweise
 - 2.3.3 Atom-Transfer-Chemie (Mo=O, Fe=O)

- 2.4. Elektronentransfer (→ **Masterstudium**)
- 2.4.1 Outer Sphere Mechanismus / Barrieren
- 2.4.2 Inner Sphere Mechanismus / Barrieren

W = besonders prüfungsrelevante Grundlagen

Empfohlene Literatur:

C. Janiak, H.-J. Meyer (Hrsg.), D. Gudat, R. Alsfasser, RIEDEL
Moderne Anorganische Chemie, 4. Auflage, de Gruyter Berlin
2012, Kapitel 2.

J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie,
de Gruyter, Berlin 1995.

R.B. Jordan, Mechanismen anorganischer und metallorganischer
Reaktionen, Teubner, Stuttgart 1994.

R.A. Henderson, Reaktionsmechanismen von
Übergangsmetallverbindungen, Basistext Chemie Vol. 8, VCH
Weinheim 1995.

R.G. Wilkins, Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition
Metal Complexes, VCH Weinheim 1991.

L.H. Gade, Koordinationschemie, Wiley-VCH, Weinheim 1998,
Kapitel 7.

D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford (J. Heck, W. Kaim, M.
Weidenbruch; Hrsg.) Anorganische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim
1997.

Cotton, Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5th Ed., Wiley,
New York 1989.

1. Einführung in die Koordinationschemie der Übergangsmetalle / Inneren Übergangsmetalle

1.1 Systematik der Elektronenkonfiguration **W** Auffüllung der d- und f-Energieniveaus (PSE)

↓ n (Hauptquantenzahl)

1s

2s 2p

3s 3p 3d

4s 4p 4d 4f

5s 5p 5d 5f

6s 6p 6d (6f)

$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3$ (Nebenquantenzahl)

Übergangselemente (**d-Metalle Gruppen 3-12**):

unterscheiden sich in der Elektronenkonfiguration d^x

der zweitäußersten d-Schale: [Edelgas] $(n-1)d^x ns^2$

z.B. nach ${}_{20}\text{Ca}$ ($4s^2$) folgen 10 3d-Metalle, dann ${}_{31}\text{Ga}$

${}_{21}\text{Sc}$ ($3d^1 4s^2$) → ${}_{30}\text{Zn}$ ($3d^{10} 4s^2$) 3d-Metalle (1. Üg.reihe)

${}_{39}\text{Y}$ ($4d^1 5s^2$) → ${}_{48}\text{Cd}$ ($4d^{10} 5s^2$) 4d-Metalle (2. Üg.reihe)

${}_{57}\text{La}$ ($5d^1 6s^2$) → ${}_{80}\text{Hg}$ ($5d^{10} 6s^2$) 5d-Metalle (3. Üg.reihe)

${}_{89}\text{Ac}$ ($6d^1 7s^2$) → ${}_{112}\text{EkaHg}$ ($6d^{10} 7s^2$) 6d-Metalle (radioaktiv)

Innere Übergangselemente (f-Metalle):

unterscheiden sich in der Elektronenkonfiguration f^x der drittäußersten f-Schale [Edelgas] $(n-2)f^x(n-1)d^0ns^2$
 $n = 6$ Lanthanoide und $n = 7$ Actinoide
 nach ${}_{57}\text{La}$ ($5d^16s^2$) folgen 14 **4f-Metalle**, dann ${}_{72}\text{Hf}$
 ${}_{58}\text{Ce}$ ($4f^25d^06s^2$) \rightarrow ${}_{71}\text{Lu}$ ($4f^{14}5d^16s^2$) **14 Lanthanoide**
 $5d^1$ wird i.d.R. in 4f promoviert (früher: "Lanthanide")

nach ${}_{89}\text{Ac}$ ($6d^17s^2$) folgen 14 **5f-Metalle**, dann ${}_{104}\text{EkaHf}$
 ${}_{90}\text{Th}$ ($5f^06d^27s^2$) \rightarrow ${}_{103}\text{Lr}$ ($5f^{14}6d^17s^2$) **14 Actinoide**

Übergangselemente / Nebengruppen:

Energieunterschied von ns und $(n-1)d$ Orbitalen gering
 \rightarrow Trend, dass die d-Orbitale im elektronischen **Grundzustand der Metalle** vorzugsweise **halb oder ganz gefüllt** sind, z.B. 3d- und 4d-Metalle

Cr: [Ar] $3d^54s^1$ nicht $3d^44s^2$

Cu: [Ar] $3d^{10}4s^1$ nicht $3d^94s^2$

Effekt der Lanthanidenkontraktion (s.u.) b. 5d-Metallen:

W: [Xe] $4f^{14}5d^46s^2$ nicht $4f^{14}5d^56s^1$

Bei **Metallkationen** werden Energieniveaus der Valenzelektronen durch WW mit Liganden je nach Anzahl und geometr. Anordnung stark beeinflusst (vgl. Ligandenfeldtheorie). Die Unterscheidung von d- und s-Valenzelektronen macht keinen Sinn mehr; s- und d-

Valenzelektronen VE werden zusammengefasst zu

einer Elektronenkonfiguration d^n des Metallkations: W

d^0 : alle Valenzelekt. abgegeben, höchste Ox.stufe

d^n : alle Valenzel. vorhanden, Ox.0 = Elem.d. Gruppe n

d^0 Ti(+4) V(+5) Cr(+6) Mn(+7) Os(+8)

d^1 Ti(+3) V(+4) Cr(+5) Mn(+6)

d^2 Ti(+2) V(+3) Cr(+4) Mn(+5) Fe(+6)

d^3 Ti(+1) V(+2) Cr(+3) Mn(+4)

d^4 Ti(0) V(+1) Cr(+2) Mn(+3)

d-Elektronen-arme Komplexe \uparrow

d-Elektronen-reiche Komplexe \downarrow keine scharfe Grenze

d^5 Mn(+2) Fe(+3)

d^6 Mn(+1) Fe(+2) Co(+3)

d^7 Mn(0) Fe(+1) Co(+2)

d^8 Mn(-1) Fe(0) Co(+1) Ni(+2) Au(+3)

d^9 Mn(-2) Fe(-1) Co(0) Ni(+1) Cu(+2)

d^{10} Mn(-3) Fe(-2) Co(-1) Ni(0) Cu(+1) Zn(+2)

1.2 Koordinationslehre von Alfred Werner Nobelpreis 1913 W

Bahnbrechende Erkenntnis: Es gibt Verbindungen, in denen das Zentralatom mehr Bindungen eingeht, als es dessen Wertigkeit / Oxidationsstufe entspricht.

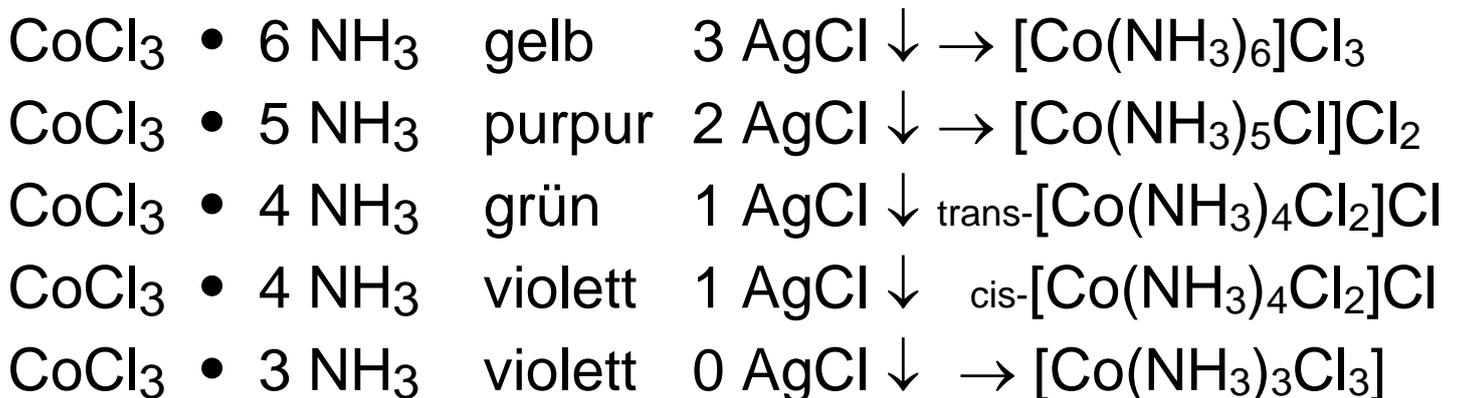
Definition eines Komplexes (A. Werner ca. 1900):

Ein **Komplex** ist eine **Koordinationsverbindung**, in der das Zentralatom (eine **Lewis-Säure**) typischerweise von **mehr Liganden** (anionischen oder neutralen **Lewis-Basen**) symmetrisch umgeben ist, **als** es der **Hauptvalenz** (= Wertigkeit, Oxidationsstufe) des Zentralatoms entspricht.

Beispiele: $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+\text{Cl}^-$

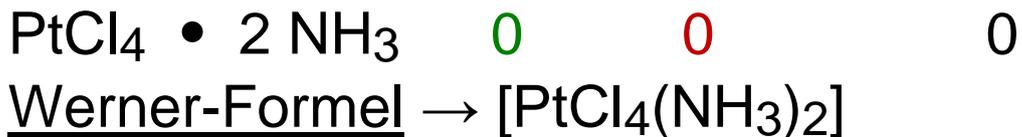
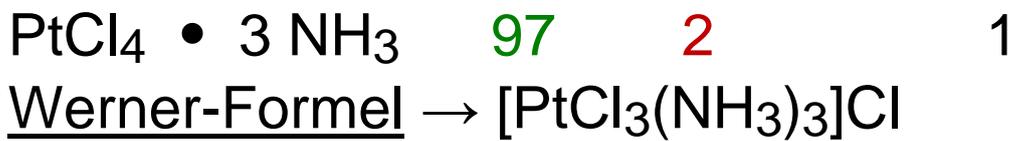
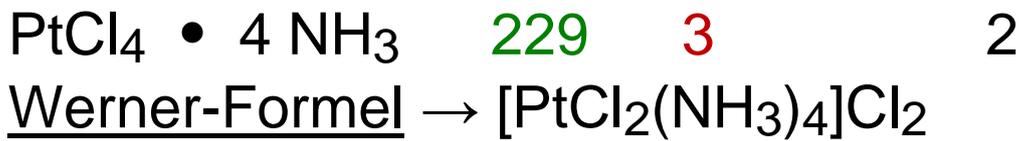
Alfred Werner's experimentelle Methodik:

1. Fällungsreaktionen mit Überschuss Ag^+ :



2. Leitfähigkeitsmessungen $\Lambda_M / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$:

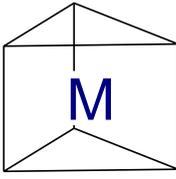
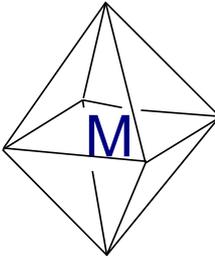
<u>empir. Formel</u>	<u>Λ_M</u>	<u>Σ Ionen</u>	<u>Chlorid (fällbar)</u>
$\text{PtCl}_4 \cdot 6 \text{NH}_3$	523	5	4
<u>Werner-Formel</u> \rightarrow	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$		
$\text{PtCl}_4 \cdot 5 \text{NH}_3$	404	4	3
<u>Werner-Formel</u> \rightarrow	$[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$		



1. Werner'sches Postulat:

Co(III) und Pt(IV) haben in diesen Verbindungen die gleiche, einheitliche „sekundäre Valenz“ (Nebervalenz) = **Koordinationszahl KZ** (nach heutiger Sprechweise)

3. Symmetrieüberlegungen (Zahl der beobachtbaren Stereoisomere):

KZ 6				gefunden
MAB_5	1	1	1	1
MA_2B_4	3	3	2	2
MA_3B_3	3	3	2	2

Das Oktaeder ist das wichtigste Strukturmotiv der Koordinationschemie der d-Metalle !

2. Werner'sches Postulat:

Koordinationsverbindungen haben eine bestimmte räumliche Struktur, wobei die **Liganden möglichst symmetrisch um das Zentrum angeordnet** sind.

Koordinationspolyeder im Überblick nach KZ

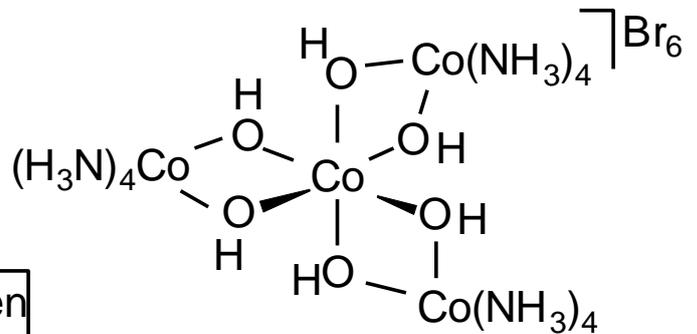
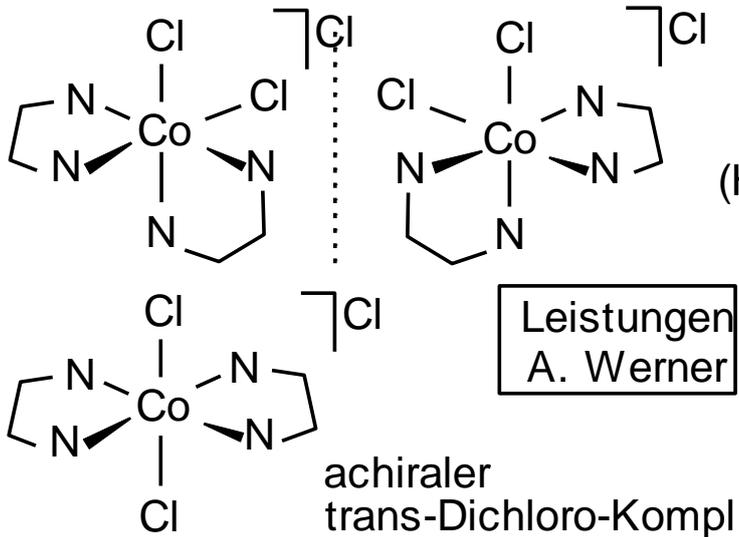
K Z 2	linear L-M-L	d¹⁰ : Pt ⁰ , Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Hg ²⁺ , [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ , [CuCl ₂] ⁻ , [Au(CN) ₂] ⁻
K Z 3	trigonal planar seltener pyramidal	[Hgl ₃] ⁻ , Cr(NR ₂) ₃ , Pt(PR ₃) ₃ , [SnCl ₃] ⁻ (nur bei Hauptgruppen gilt VSEPR Modell !)
K Z 4	tetraedrisch quadratisch- planar	d⁰ : [VO ₄] ³⁻ , [CrO ₄] ²⁻ , [MnO ₄] ⁻ , [OsO ₄], [VOCl ₃], [CrO ₂ Cl ₂], d¹⁰ : [ZnCl ₄] ²⁻ , [Hgl ₄] ²⁻ , Ni(CO) ₄ aber auch [Cd(CN) ₄] ²⁻ , [CoCl ₄] ²⁻ , [NiCl ₄] ²⁻ , [FeCl ₄] ⁻ , [MnCl ₄] ²⁻ , [VCl ₄] ⁻ , d⁸ : (Co ⁺), Ni ²⁺ , Rh ⁺ , Pd ²⁺ , Ag ³⁺ , Ir ⁺ , Pt ²⁺ , Au ³⁺ , [RhCl(PPh ₃) ₃] (Wilkinson-Kat.), [IrCl(CO)(PPh ₃) ₂] (Vaska-Kompl.), [Ni(CN) ₄] ²⁻ , [L ₂ PtCl ₂], [Pt(CN) ₄] ²⁻

K Z 5	Trigonal- bipyramidal tbp quadratisch- pyramidal qpy	d⁸ : [Fe(CO) ₅], [Mn(CO) ₅] ⁻ , [Co(CNR) ₅] ⁺ (Isonitril CNR) [VO(acac) ₂] Vanadylacetylacetonat, [Ni(CN) ₅] ³⁻
K Z 6	oktaedrisch Oktaeder	häufigstes Koord.polyeder, Cr ³⁺ und Co ³⁺ fast ausschließlich ! [M(OH ₂) ₆] ^{m+} , [M(NH ₃) ₆] ^{m+} , [M(CN) ₆] ^{m-} , [M(CO) ₆], , [CoF ₆] ⁻ , [AlF ₆] ⁻ , [Ca(EDTA)] ²⁻ .
K Z 7	pentagonal- bipyramidal	[UF ₇] ²⁻ , [ZrF ₇] ³⁻ , [TaF ₇] ²⁻
K Z 8	Würfel (sehr selten) → Quadr. Antiprisma → Dodekaeder	[UF ₈] ³⁻ und Fluorometallate der Seltenerdmetalle. [TaF ₈] ³⁻ , [ReF ₈] ²⁻ , [Mo(CN) ₈] ⁴⁻
K Z 9	Dreifach- überkapptes trigonales Prisma	[ReH ₉] ²⁻ , [Nd(OH ₂) ₉] ³⁺ .

Weitere Leistungen A. Werners: W

Erste optisch aktive rein anorganische Verbindungen mit Ethylendiamin-Chelatliganden:

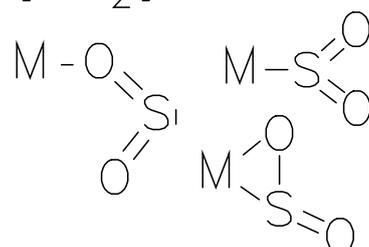
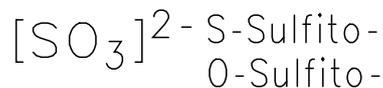
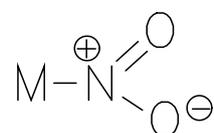
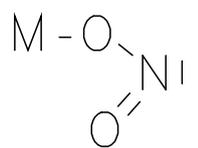
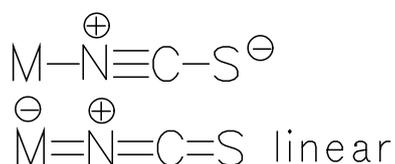
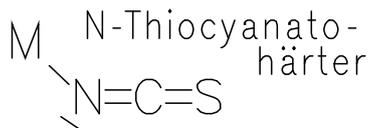
2 Enantiomere des cis-Dichloro-Komplexe



1.3 Isomerie bei Komplexen W

1. Konstitutionsisomerie (Verknüpfungsisomerie):

Ambidente Anionen können je nach Charakter des Koordinationszentrums mit weichem oder härteren Haftatom koordinieren.



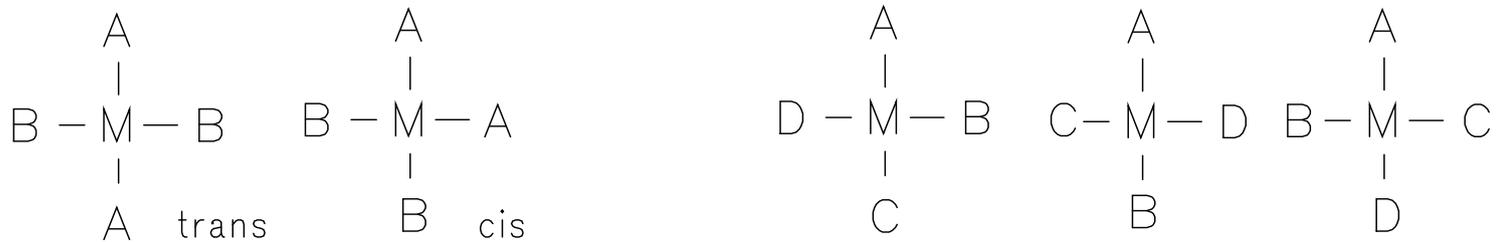
2. Geometrische Isomerie (Stereoisomere):

KZ 4, quadratisch planar:

MA₂B₂ 2 Isomere

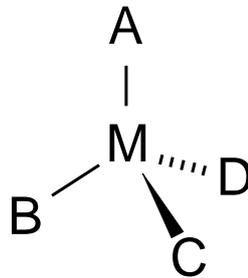
MA₂BC 2 Isomere

MABCD 3 Isomere



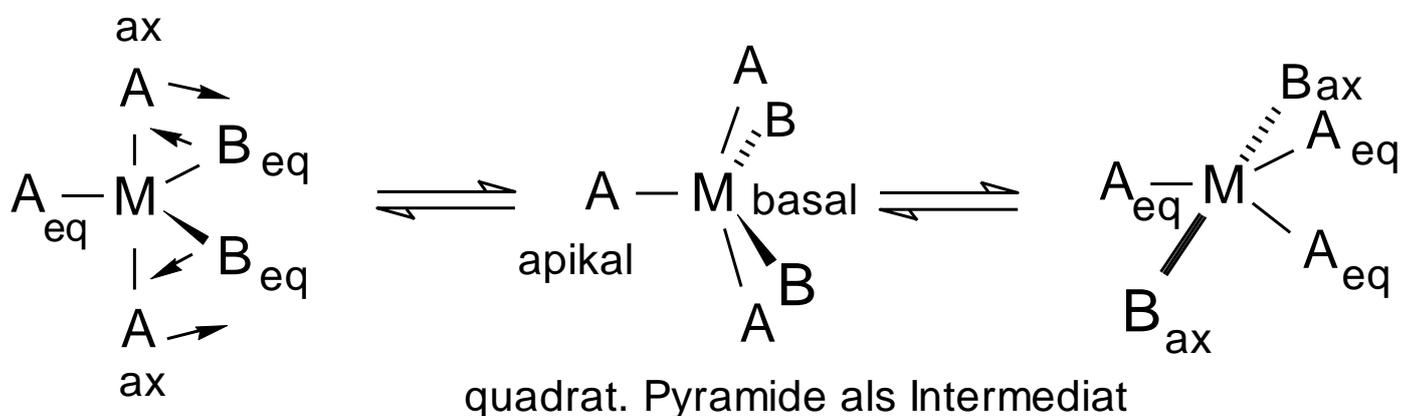
KZ 4, tetraedrisch:

optische Isomere /
Enantiomere
mit asymmetrischen
Metallzentrum



KZ 5, trigonal-bipyramidal:

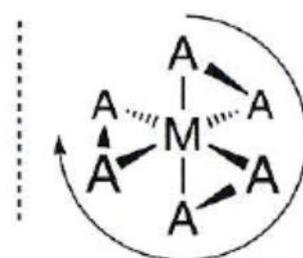
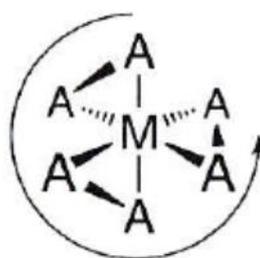
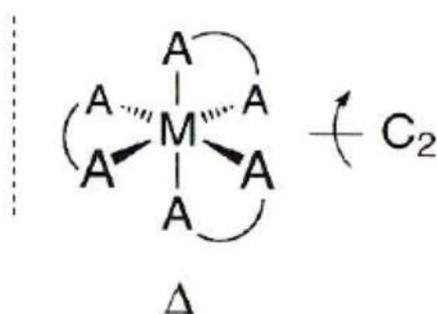
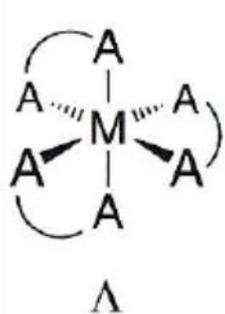
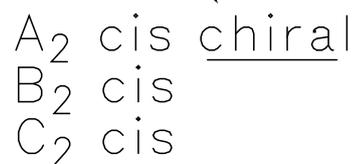
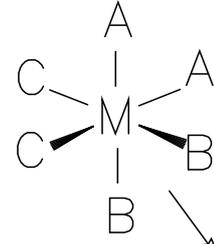
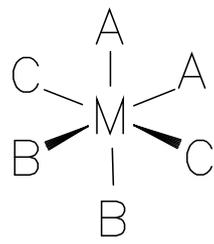
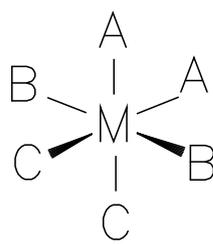
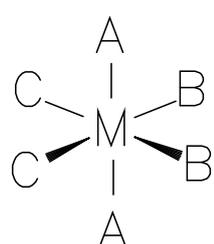
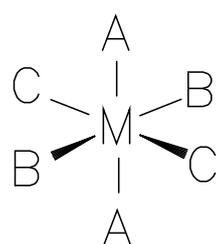
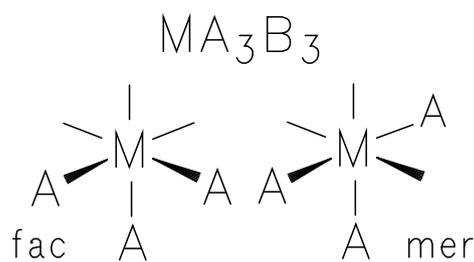
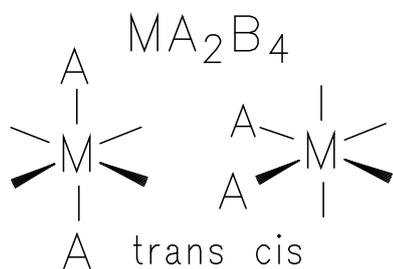
Berry-Pseudorotation: Dynamische Umwandlung axial-
in äquatorial-ständige Liganden - ohne M-L Bindungs-
bruch über Intermediat einer quadratischen Pyramide.



KZ 6, oktaedrisch:

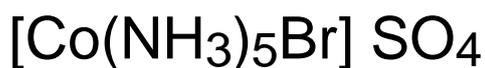
hohe Energiebarrieren der Pseudorotation → viele geometrische Isomere isolierbar.

Wichtigste Isomere: **cis / trans** bzw. **facial / meridional**



$\Lambda(\Delta)$ Enantiomer: Links(Rchts)schraube bzgl. C_3 -Achse

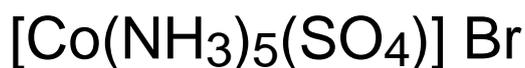
3. Ionisationsisomerie:



2:2 Elektrolyt

SO_4^{2-} fällbar mit Ba^{2+}

Br^- nicht fällbar



1:1 Elektrolyt

Br^- fällbar mit Ag^+

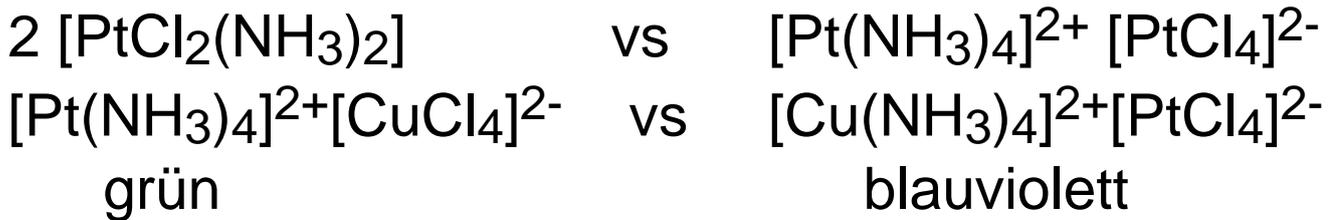
SO_4^{2-} nicht fällbar

4. Solvatisomerie:



Schrittweise Hydrolyse der Cr-Cl Bindungen zum
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$ (violett)

5. Koordinationsisomerie:



1.4 Elektronenstruktur der Komplexe **W**

Bethe 1929, van Vleck 1932

1.4.1 Die Ligandenfeldtheorie LFT (bzw. „erweiterte Kristallfeldtheorie CFT“) versucht, eine **Korrelation** herzustellen zwischen den **physikalischen Eigenschaften** der Komplexe bzw. Übergangsmetall-Festkörperstrukturen (Farbe, Spektroskopie, Magnetismus, thermodynamische Größen) und der **Anzahl, räumlichen Anordnung und Natur der Liganden (= Koordinationssphäre)**.

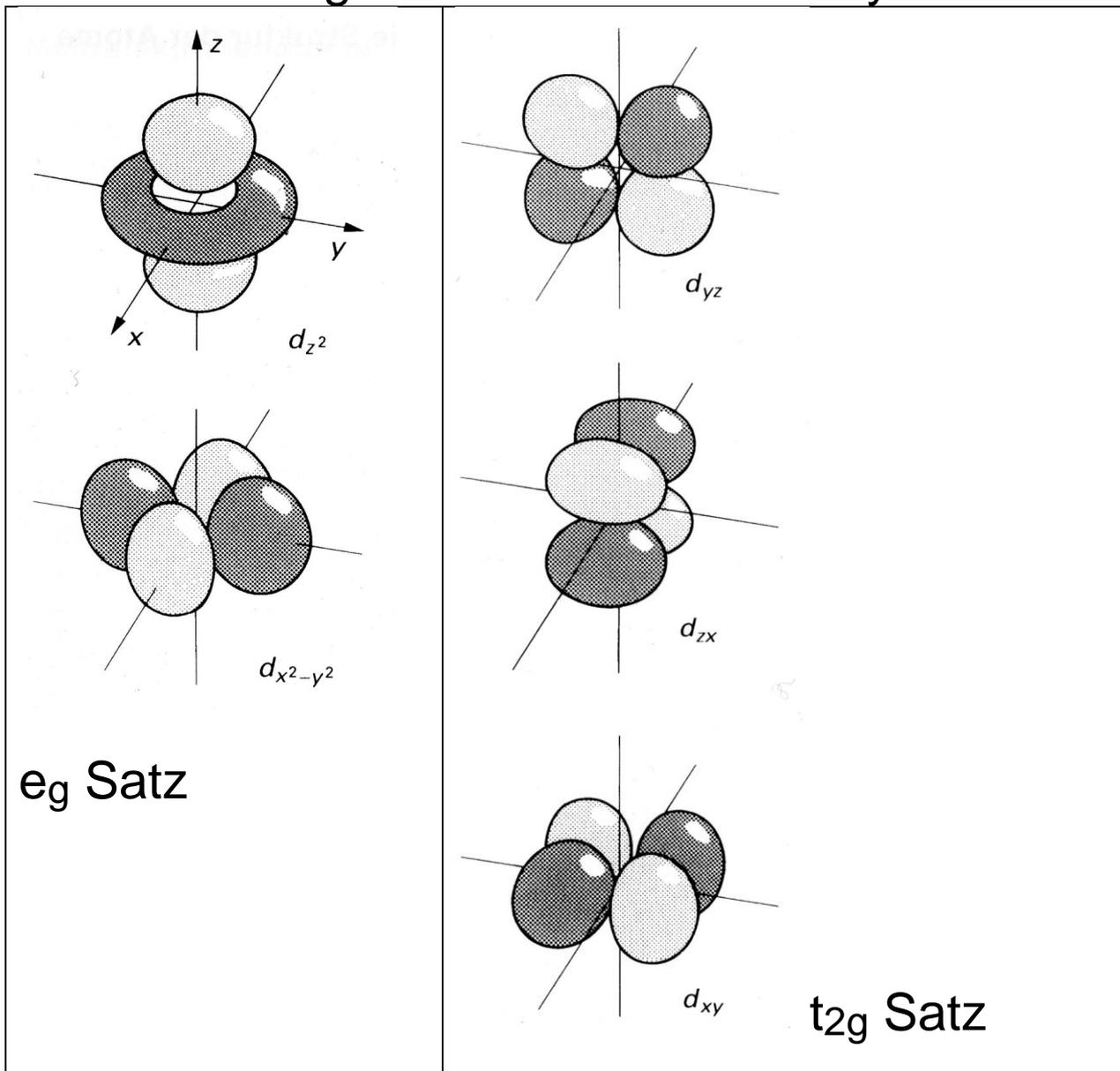
Grundannahmen:

Ionen eines Ionengitters oder Liganden eines Metallkomplexes wirken auf das Zentralion M^{n+} wie Punktladungen und erzeugen ein **elektrostatisches**

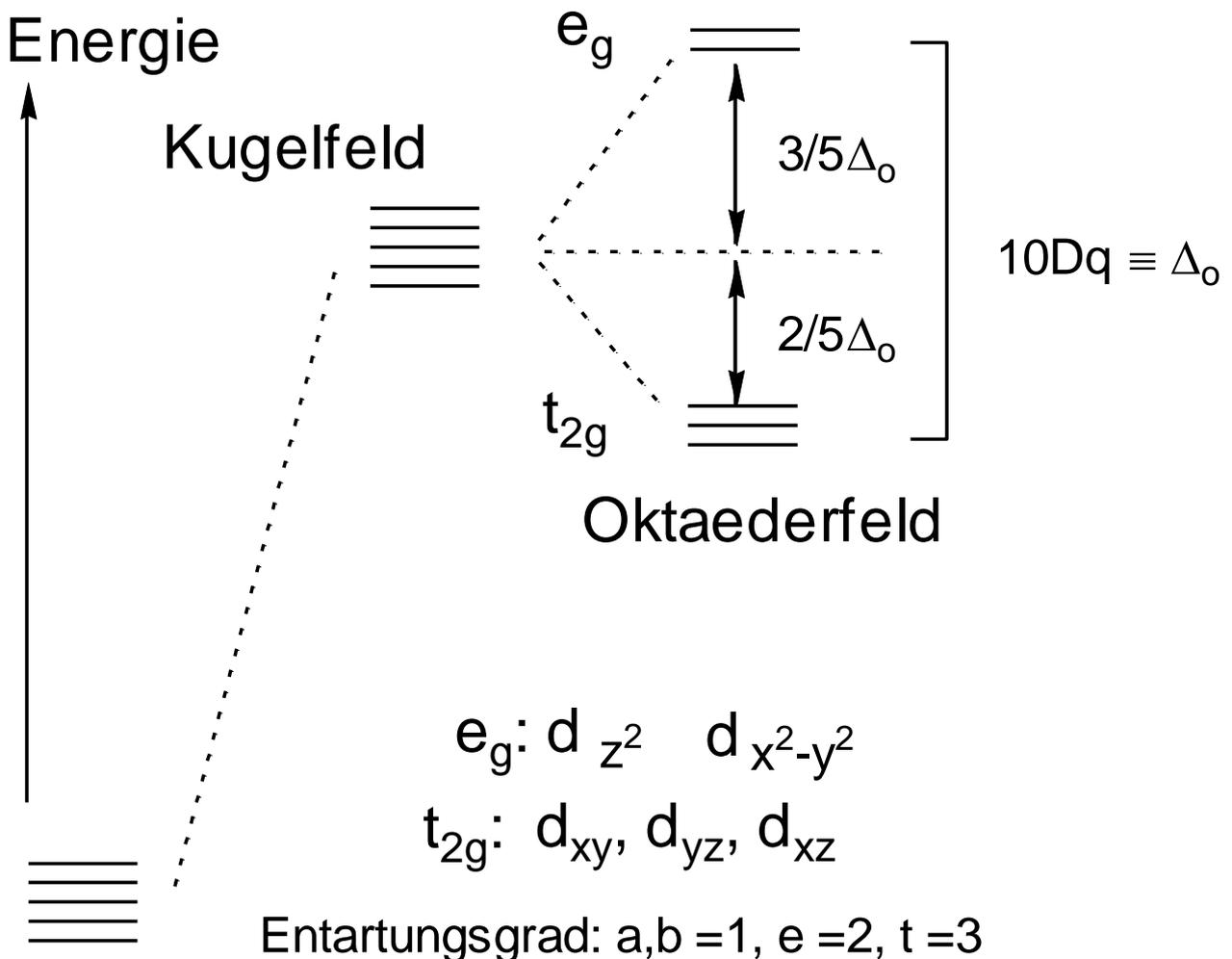
Ligandenfeld, das auf die mit s-, p-, d- und f-Elektronen besetzten Orbitale einwirkt.

Im Ligandenfeld verlieren die d- und f-Orbitale ihre Entartung (energet. Gleichartigkeit): Zu den Liganden negativer Elektronendichte gerichtete d- und f-Orbitale mit negativer Elektronendichte werden dabei besonders stark abgestoßen bzw. energetisch angehoben. Die nicht auf die Liganden gerichteten Orbitale werden dagegen im Sinne des Energieerhaltungssatzes energetisch abgesenkt.

Zur Erinnerung: Form der inversionssym. d-Orbitale



Im Folgenden beschränken wir uns auf die **Differenzierung der d-Orbitale im Feld oktaedrisch angeordneter Liganden:**



Zwei d-Orbitale mit Ausdehnung auf x,y,z-Achsen (e_g Satz) werden um den gleichen Energiebetrag energetisch angehoben, wie die drei d-Orbitale (t_{2g} Satz) energetisch abgesenkt werden. s- und p-Orbitale werden räumlich gleichartig beeinflusst → zwar energetische Anhebung, aber keine Aufspaltung, da sie in gleicher Weise auf den x,y,z-Achsen liegen (d.h. keine Aufhebung ihrer Entartung).

1.4.2 Diskussion der Ligandenfeldaufspaltung Δ_o

(= 10 Dq Energieeinheiten)

Die Ligandenfeldaufspaltung ist die experimentell aus Elektronenspektren (UV-VIS) oder Gitterenergien ermittelbare energetische Aufspaltung der d-Orbitale.

Die d^1 -Elektronenkonfiguration ist der einfachste Fall, da hier die beobachtbaren Spektralübergänge direkt die Energiedifferenz zwischen dem e_g - und t_{2g} -Niveau liefern.

Der allgemeine Fall (d^n Konfiguration des Metallkations) ist komplexer, da hier die Elektronen-Elektronen-WW berücksichtigt werden muss, die im Grundzustand und angeregten Zustand verschieden ist (\rightarrow Aufspaltung der Terme im Ligandenfeld \rightarrow Master-Studiengang).

Beispiele: d^1 - ML_6 $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ 3d Metall

Ein d-Elektron besetzt t_{2g} Niveau: Lichtabsorption führt zum Übergang $t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$:

Absorptionsmaximum 20.300 cm^{-1} ($\Delta_o = 243 \text{ kJ/mol}$)
(o steht für oktaedrisches Ligandenfeld).

d^1 - MX_6 $[ReF_6]$ Absorptionsmaximum 32.500 cm^{-1} ($\Delta_o = 389 \text{ kJ/mol}$). $\rightarrow \Delta_o$ offenbar größer für 5d Metall ! s.u.

d.h. Beträge für 10 Dq liegen in der Größenordnung der Bindungsenergien kovalenter Bindungen (vgl. Cl-Cl 240 kJ/mol) !

Umrechnung: $E = N_L \cdot h\nu = N_L \cdot h \cdot c/\lambda = N_L \cdot h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$

$$500 \text{ nm} \cong 20.000 \text{ cm}^{-1} \cong 2.5 \text{ eV}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} \cong 12 \text{ J/mol} \quad 350 \text{ cm}^{-1} \cong 1 \text{ kcal/mol}$$

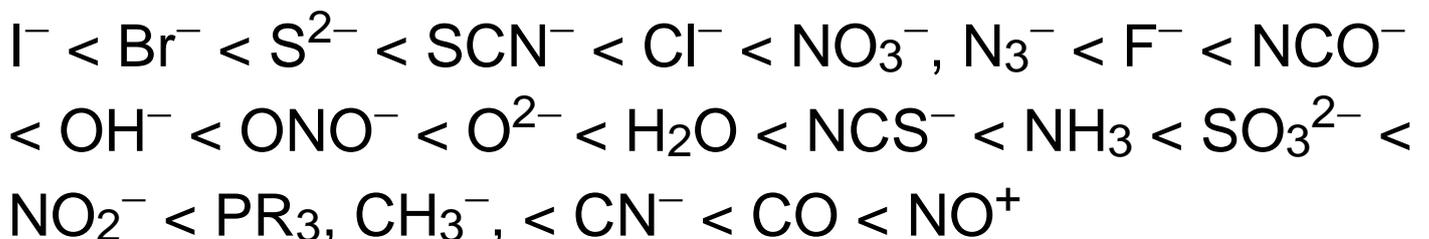
Farbe des d^1 -Ti³⁺: Absorption von Grüngelb induziert d-d Übergang und liefert Komplementärfarbe Rotviolett als sichtbares Restlicht.

1.4.3 Größe der Ligandenfeldaufspaltung W

($\Delta_o \cong 100$ -500 kJ/mol)

1. Abhängigkeit vom Ligandentyp:

Bei konstantem Zentralatom erhöht sich Δ_o in der folgenden Reihenfolge: **Spektrochemischen Reihe der Liganden**, geordnet nach zunehmender Ligandenfeldstärke:



Problem: Punktladungsmodell ließe erwarten, dass anionische Liganden stärkstes Feld erzeugen, obwohl gerade diese am unteren Ende der empirisch

gefundenen Reihe stehen (z.B. $\text{OH}^- < \text{OH}_2$). Das Konzept einer rein elektrostatischen WW muss daher angepasst werden. Reihenfolge besser mit MO-Modell erklärbar (Kap. 1.6): π -acide Liganden mit Fähigkeit zur kovalenten $d\pi \rightarrow p\pi^*$ Rückbindung (CO , NO^+) führen zur größten Ligandenfeldaufspaltung.

2. Abhängigkeit vom Zentralatom:

Bei gleichem Liganden ist die Änderung von Δ_o innerhalb einer Periode (ÜM-Reihe) vergleichsweise gering, innerhalb einer Gruppe dagegen beachtlich:

$$\Delta_o \text{ 3d} < \text{4d} < \text{5d}.$$

Faustregel: $\Delta_o \text{ 3d} : \text{4d} : \text{5d} \cong 1 : 1.5 : 2$.

Beispiel: 10 Dq-Werte von Ethylendiamin-Komplexen
 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (23.200 cm^{-1}) $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$ (34.600 cm^{-1}),
 $[\text{Ir}(\text{en})_3]^{3+}$ (41.400 cm^{-1}).

Mit wachsender **Oxidationsstufe (Ladung)** des Zentralatoms erhöht sich Δ_o beträchtlich, da die Liganden infolge der stärkeren elektrostatischen Anziehung näher an das Metallzentrum herangezogen werden, wodurch die Störung der d-Orbitale durch das Ligandenfeld steigt.

Beispiel: Aquakomplexe d^n	$[M(OH_2)_6]^{n+}$
Grundkonfig. im Oktaederfeld	$10 Dq [cm^{-1}]$
d^2 V^{3+} t_{2g}^2	18.000
d^3 V^{2+} t_{2g}^3	11.800
d^3 Cr^{3+} t_{2g}^3	17.400 ($\approx 50\%$ mehr als $d^3 V^{2+}$)
d^4 Cr^{2+} $t_{2g}^3 e_g^1$	14.000
d^4 Mn^{3+} $t_{2g}^3 e_g^1$	21.000 ($\approx 50\%$ mehr als $d^4 Cr^{2+}$)

3. Abhängigkeit von der räumlichen Konfiguration der Liganden:

Ligandenfeldaufspaltung Δ_o

Δ tetraedrisch < Δ oktaedrisch < Δ quadratisch

Beobachtung:

Tetraeder-Komplexe besitzen in der Regel die größtmögliche Zahl ungepaarter d-Elektronen (**high-spin** Zustand).

Quadratisch planare Komplexe besitzen dagegen die größtmögliche Zahl gepaarter d-Elektronen (**low-spin** Zustand).

Stark aufspaltende Liganden begünstigen insbesondere bei d^8 Konfig. die quadratisch-planare Anordnung, z.B. Is d^8 - $[Ni(CN)_4]^{2-}$,

schwach aufspaltende die tetraedrische Anordnung, z.B. hs d^8 - $[\text{NiCl}_4]^{2-}$.

A) Oktaedrisches Ligandenfeld:

Bei **Oktaeder-Komplexen** findet man für die Elektronenkonfigurationen d^4 , d^5 , d^6 und d^7 beides, **high-spin** und auch **low-spin** Zustände in Abhängigkeit vom Ligandentyp / Stellung in der spektrochem. Reihe und der Oxidationsstufe des Metallzentrums.

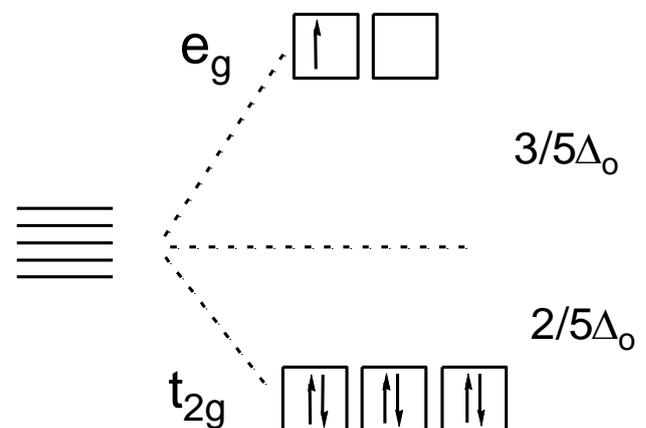
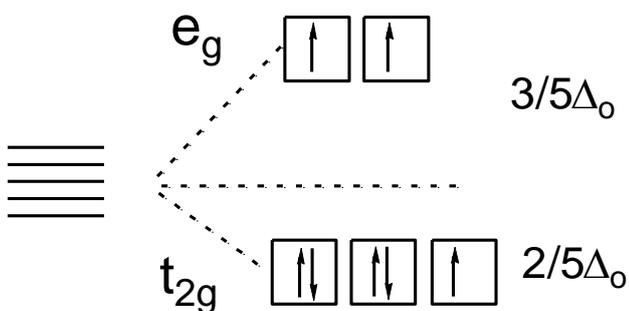
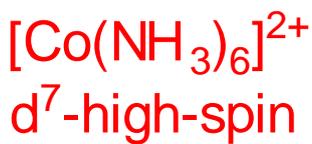
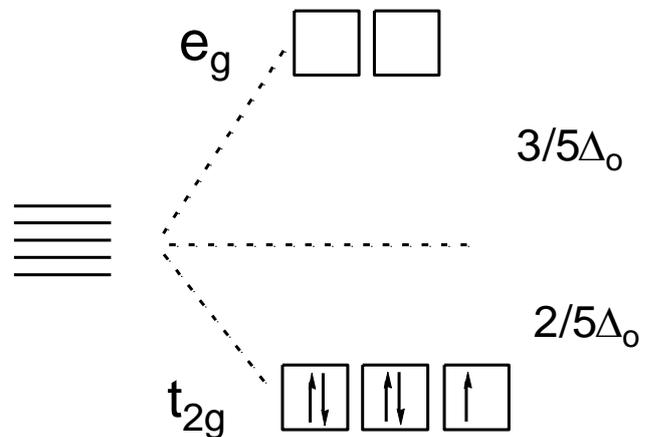
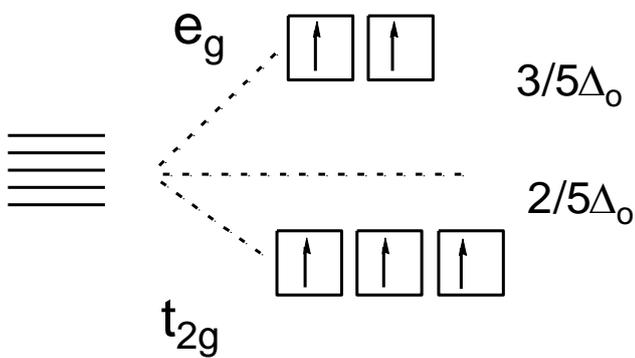
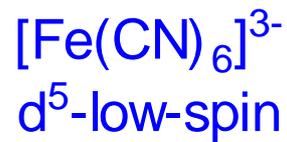
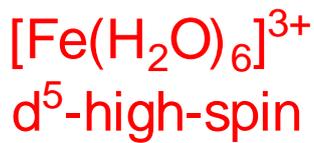
Erklärung:

Die **Spin-Paarungsenergie P** muss aufgewendet werden, um ein zweites Elektron antiparallelen Spins in ein und dasselbe Orbital zu zwingen.

Aus diesem Grund werden normalerweise erst alle 5 d-Niveaus zunächst mit Valenzelektronen entsprechend der d-Elektronenkonfiguration einfach besetzt: es resultieren **high-spin hs** (magnetisch normale) Komplexe.

Falls jedoch die Ligandenfeldaufspaltung Δ_o größer ist als die Spinpaarungsenergie P, so wird die Spinpaarung und somit ein **low-spin ls** Zustand mit geringst möglicher Zahl ungepaarter Elektronen beobachtet.

Die Unterscheidung zwischen low-spin und high-spin lässt sich jedoch nur für die Elektronenkonfigurationen $d^4 - d^7$ treffen, da bei $d^1 - d^3$ und $d^8 - d^{10}$ die Orbitalbesetzung unabhängig von der Größe Δ_o immer zum Spinsystem größtmöglicher Spinmultiplizität führt (1. Hund'sche Regel), Beispiele:



Ligandenfeldstabilisierungsenergie LFSE: W

LFSE = Gewinn an d-Elektronen-Ligandabstoßungsenergie beim Übergang vom sphärischen Kugelfeld zum nichtsphärischen Ligandenfeld unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Paarungsenergie P in beiden Feldern, z.B.

$$\begin{aligned} \text{LFSE (d}^7\text{-hs)} &= (2 \times 3/5) \Delta_o + (5 \times -2/5) \Delta_o + 0 P \\ &= -4/5 \Delta_o + 0 P \quad (\times 10) \\ &= -8 Dq + 0 P \end{aligned}$$

$$\text{LFSE (d}^6\text{-ls)} = (6 \times -2/5) \Delta_o + 2 P = -24 Dq + 2 P$$

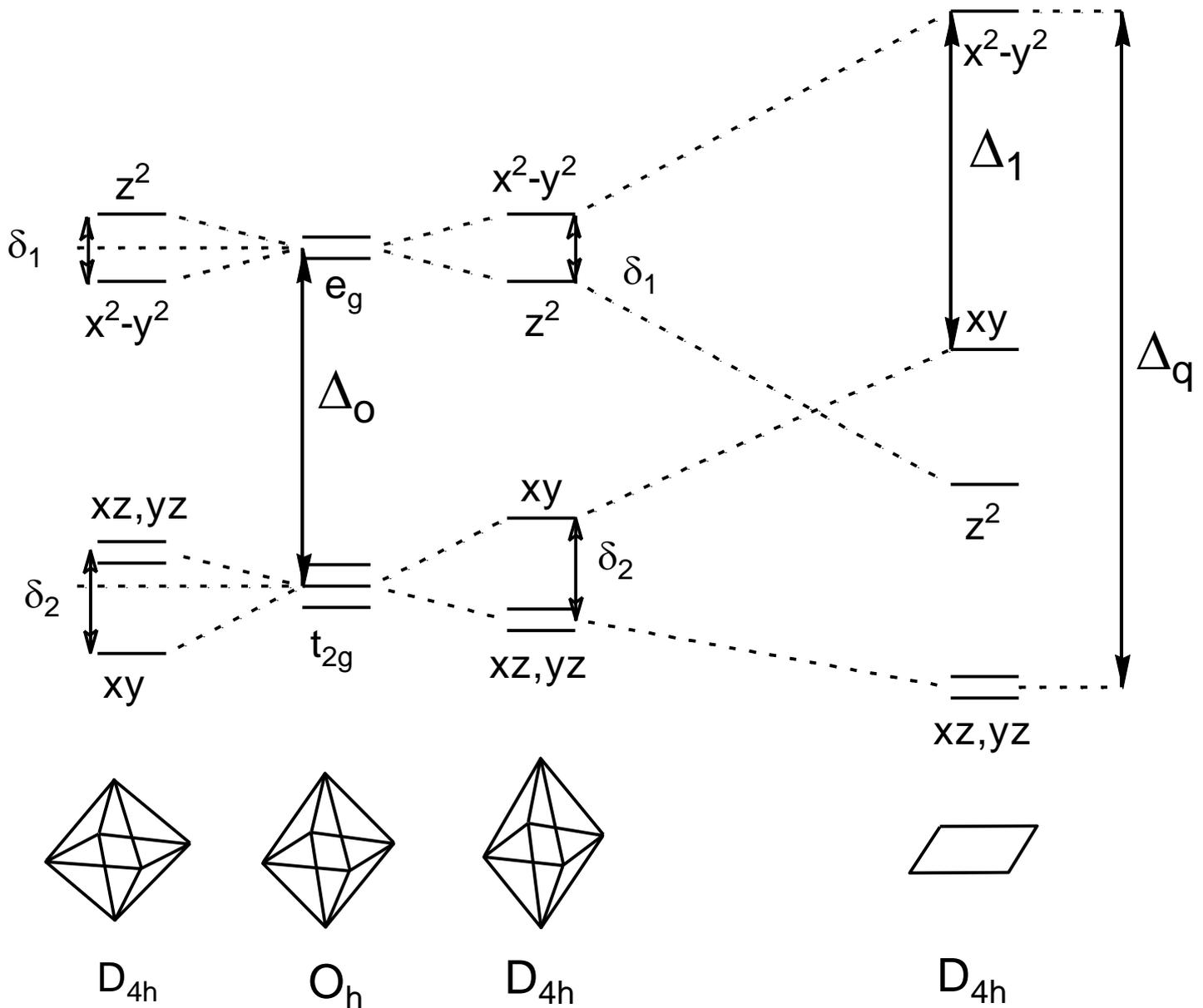
B) Jahn-Teller-Verzerrung des Oktaeders: W

Oktaeder \rightarrow tetragonal verzerrt \rightarrow **quadratisch planares Ligandenfeld**

Betrachtet wird die tetragonale Verzerrung des idealen Oktaeders, d.h. Stauchung bzw. Dehnung entlang der z-Achse bis hin zur Entfernung der axialen Liganden.

Durch **Dehnung in Richtung der z-Achse** (einhergehend mit leichter Stauchung in x- und y-Richtung) erfahren **d-Orbitale mit einer z-Komponente** (xz, yz und insbesondere z^2) eine Abnahme der elektrostatischen Abstoßung durch die Liganden und werden daher **stabilisiert**. Gleichzeitig werden alle anderen d-Orbitale destabilisiert, und zwar so, dass

der Energieschwerpunkt konstant bleibt. Ergebnis: e_g und t_{2g} Niveaus spalten auf.



Die **planar-quadratische geometrische Konfiguration** ist besonders vorteilhaft bei Metallionen mit **d^8 -Elektronenkonfiguration** und starken Liganden, z.B. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Diese Kombination führt zu low-spin Komplexen, bei denen die acht d-Elektronen die 4 energiearmen Orbitale d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} und d_{xy} besetzen, während das energiereiche Orbital $d_{x^2-y^2}$ unbesetzt bleibt.

Verallgemeinerung:

Die **Jahn-Teller-Verzerrung JTV** tritt auf, wenn in oktaedrischen (seltener tetraedrischen) Ligandenfeldern eines der entarteten t_{2g} - oder e_g -Niveaus weder halb noch ganz besetzt ist.

Der Grund: Die d-Orbitale sind nicht kugelsymmetrisch, daher kann sich das System durch synchrone Verzerrung (Dehnung oder Stauchung) des Oktaeders und Unterbringung der Elektronen in energetisch günstigeren Orbitalen um den Betrag der **Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie JTSE** stabilisieren.

Die JTV fällt i.a. für d^1 , d^2 , d^4 (ls) nicht so sehr ins Gewicht, da die **JT-Aufspaltung δ_1 etwa doppelt so groß ist wie δ_2** .

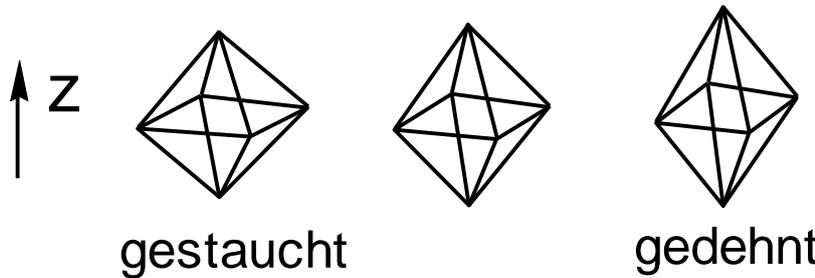
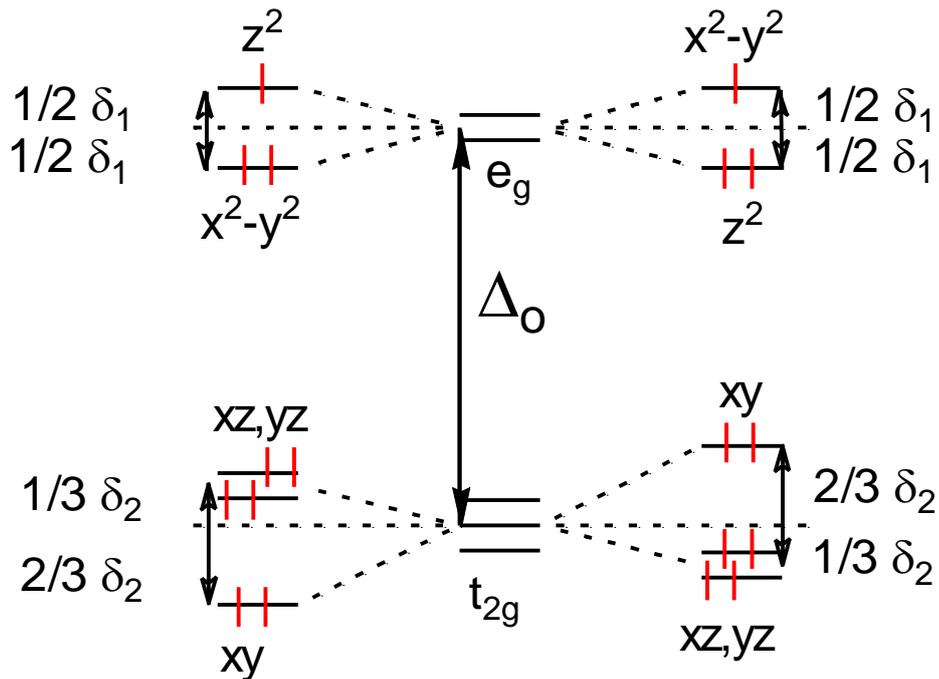
Besonders exponierte **JT-Ionen** mit hoher JTSE sind: **d^9 (Cu^{2+}), d^4 hs (Cr^{2+} , Mn^{3+}), d^7 ls (Co^{2+} , Ni^{3+}).**

Keine JTV bei: d^0 , d^{10} , d^3 , d^5 (hs), d^6 (ls), d^8 , da in all diesen symmetrisch besetzte t_{2g} und e_g Niveaus.

Beispiel: Elektronenkonfiguration d^9 ($t_{2g}^6 e_g^3$)

Beispiel: Cu^{2+} in $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

das ungepaarte Elektron kann sich in einem $d_{x^2-y^2}$ oder d_{z^2} Orbital befinden:



$d^9 \text{Cu}^{2+}$

JTSE:

$\frac{1}{2} \delta_1$

$\frac{1}{2} \delta_1$

z.B.



Struktur:

4 Cu-N: 207 pm

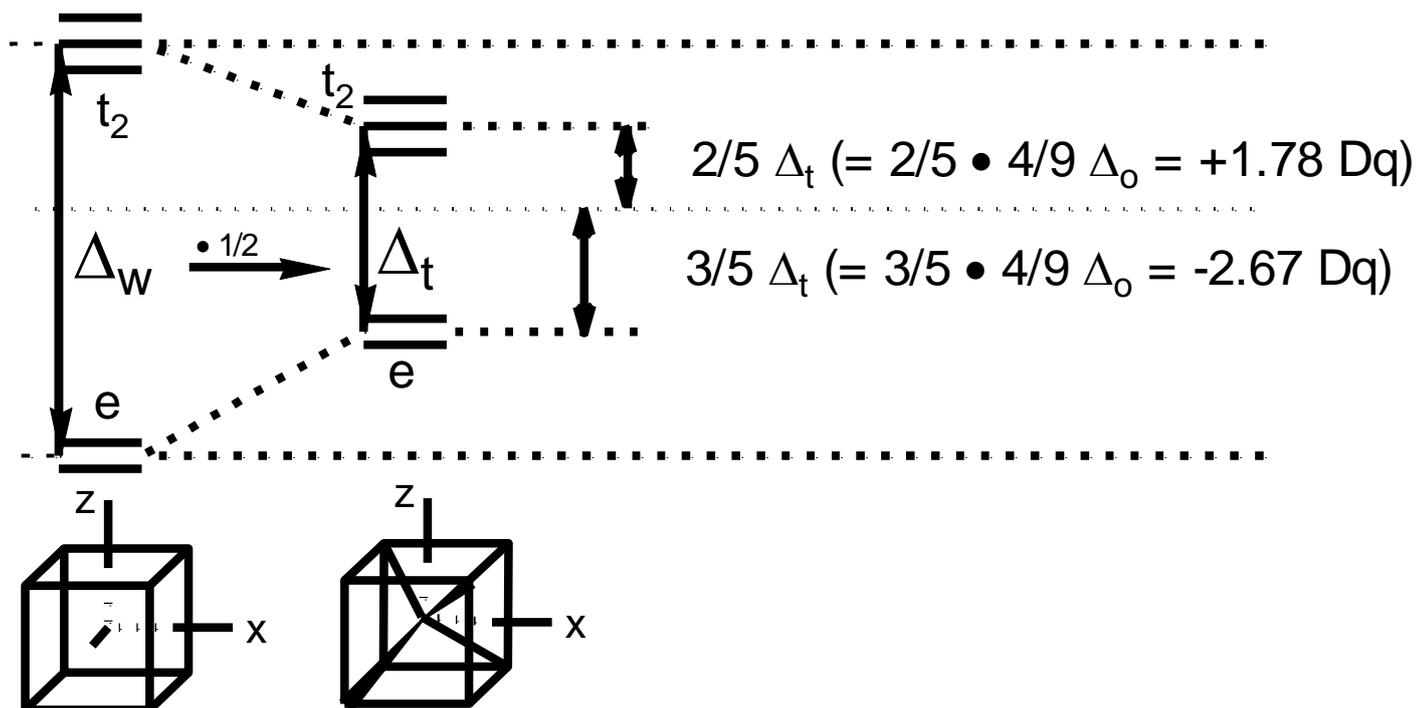
2 Cu-N: 262 pm

starke Dehnung !

C) Kubisches → Tetraedrisches Ligandenfeld W

Das tetraedrische Ligandenfeld leitet sich vom kubischen ab. Gegenüber dem sphärischen Kugelfeld werden die auf die Würfelkanten weisenden t_2 -Orbitale (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) energetisch angehoben (destabilisiert)

der e-Satz, der auf die Flächenmitten weist dagegen energetisch abgesenkt. → Kubisches Feld hat **inverse** Aufspaltung wie Oktaederfeld. Da im Tetraederfeld lediglich die Hälfte der Ecken des Würfels besetzt sind, sinkt die Aufspaltung Δ_t auf die Hälfte des Wertes für Δ_w . Es gilt $\Delta_t \cong 1/2 \Delta_w \cong 4/9 \Delta_o$.



1.5 Farbe, magnetische Eigenschaften und Reduktionspotentiale **W**

Farbe, magnetische Eigenschaften und Reduktionspotentiale hängen extrem von der Oxidationsstufe (El.konfiguration) sowie Art und Anordnung der Liganden ab.

Reduktionspotentiale

Aquakomplexe überstreichen weiten Bereich von stark elektropositiv / reduzierend, z.B. $E^\circ(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^0) -1.6 \text{ V}$ bis edel / oxidierend, z.B. $E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}^0) +1.46 \text{ V}$, d.h. von H_2O reduzierend bis H_2O oxidierend.

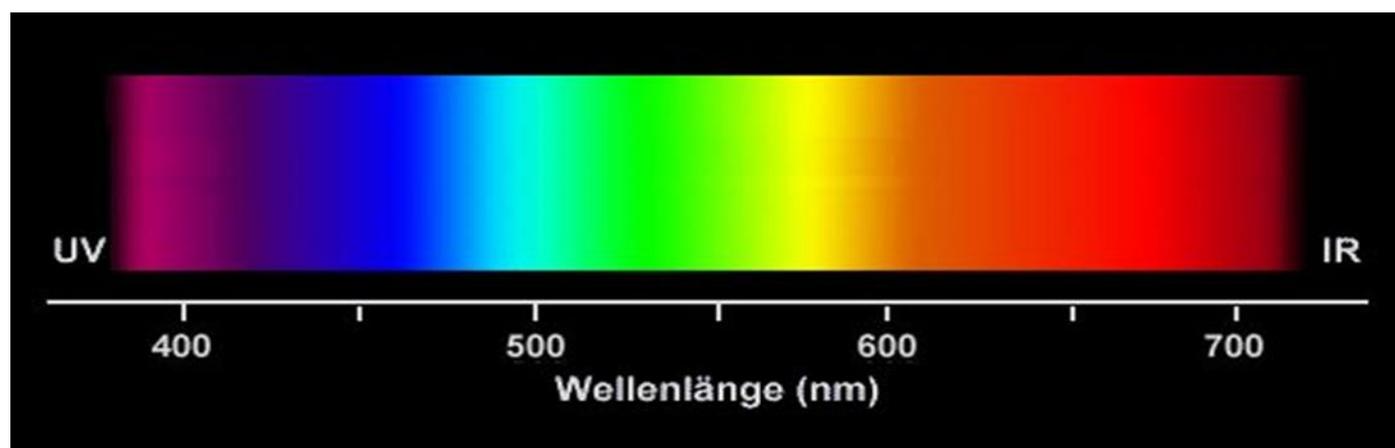
Liganden haben extremen Einfluss auf Red.potentiale ! $(\text{CO})_5$ kann abhängig vom Lösungsmittel ein stärkeres Oxidationsmittel sein als $\text{V}^{+5}\text{O}_4^{3-}$, was zählt ist das HOMO/LUMO des Moleküls!

Farben infolge d-d-Übergängen für Werner-Komplexe (je stärker das Ligandenfeld, desto kurzwelliger das absorb. Licht / langwelliger komplementäre Restfarbe):

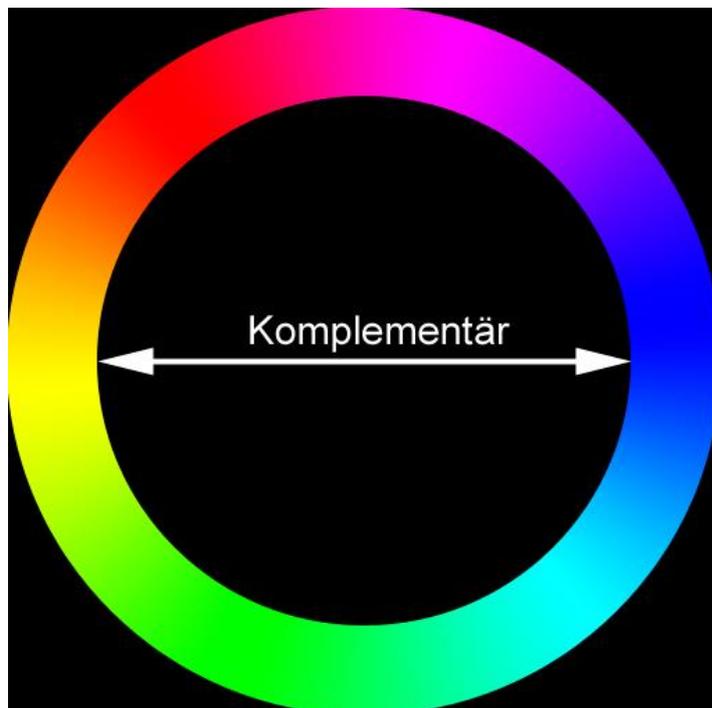
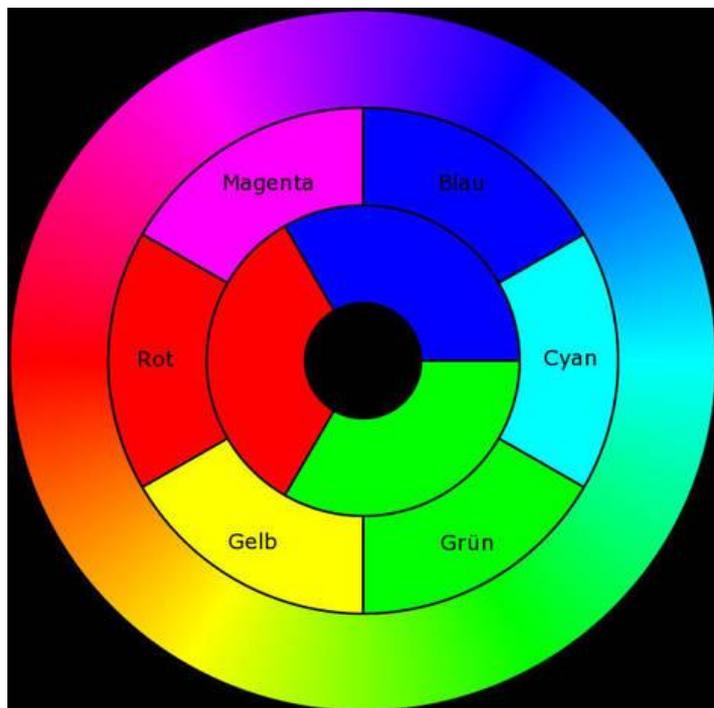
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (violett) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (blau)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}$ (grün) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (gelb)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ (rot) en = Ethylen-1,2-diamin



Ligandenfeld-Spektroskopie: Thema Masterprogramm
Termsymbole, Zahl der Banden, erlaubte Übergänge



**Wellenlänge des
absorb.**

Lichts (nm)

400-435

435-480

480-490

490-500

500-560

560-580

580-595

595-605

Farbe

absorbiert

Violett

Blau

Grünblau

Blaugrün

Grün

Gelbgrün

Gelb

Orange

Rot

Restfarbe

reflektiert

Gelbgrün

Gelb

Orange

Rot

Purpur

Violett

Blau

Grünblau

Ein

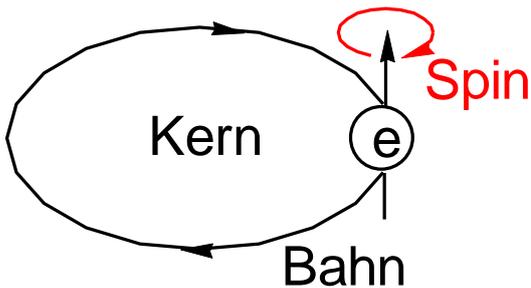
anderer Grund für besonders intensive Farbe von Komplexen sind **Charge-Transfer-Phänomene** (→ Nutzung in analytischer Chemie):

Ligand-Metall-CT: MnO_4^- , CrO_4^{2-} , HgS , $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

Metall-Ligand-CT: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^{3+}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(\text{bipy}^-)]^{3+}$,

Metall-Metall-CT: $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (Intervalenz-CT)

Magnetische Eigenschaften:



Partielle Auffüllung der d-Orbitale führt häufig zu ungerader Zahl von Elektronen bzw. zu ungepaarten Elektronen in high-spin-Komplexen, selbst wenn sie

eine gerade Zahl von d-Elektronen besitzen → es resultiert Paramagnetismus.

Spinmagnetismus, bewirkt durch Spindrehimpulse ungepaarter Elektronen, bildlich dargestellt durch

Eigenrotation der El. und beschrieben durch die

magnetische Gesamtspin-QZ $M_S = \sum m_s$ mit $m_s = \pm 1/2$ (Spinquantenzahl m_s eines Elektrons).

M_S besitzt $2S+1$ Zustände $S, S-1, S-2 \dots -S$.

Spinbeitrag: n ungepaarte Elektronen erzeugen einen Gesamtspin $S = n/2$ und das assoziierte magnet.

Gesamtspinmoment $\mu_S = [S(S+1)]^{1/2} g \mu_B$

$g \cong 2$ (g-Faktor, gyromagnetische Anomalie)

μ_B Bohr'sches Magneton (kleinste Einheit des magnetischen Moments, Elementarquantum des Magnetismus, $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$)

z.B. $n = 5 \longrightarrow S = 5/2$

→ $M_S = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$

($n+1$ bzw. $2S+1 = 6$ Zustände)

Bahnmagnetismus, bewirkt durch Bahndrehimpulse der Elektronen, bildlich dargestellt durch Bahnbewegung in verschiedenen Orbitalen und

beschrieben durch die **Gesamtbahndrehimpuls** $QZ M_L$
 $= \sum m_l$ mit $m_l = l, l-1 \dots -l$ (Bahndrehimpuls m_l eines
 Elektrons, Nebenquantenzahl $l = 1$ (p-Orb.), $l = 2$ (d-
 Orb.), $l = 3$ (f-Orb.)).

M_L besitzt $2L+1$ Zustände $L, L-1, L-2 \dots -L$.

Bahnbeitrag: n Elektronen erzeugen einen
Gesamtbahnimpuls L und das assoziierte magnet.
Gesamtbahnmoment $\mu_L = [L(L+1)]^{1/2} \mu_B$

Bei schwacher Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen
 (LS- oder Russel-Saunders-Kopplung) nehmen L und
 S unabhängig voneinander alle im Raum erlaubten
 Lagen ein. Das effektive magnetische Moment μ_{eff}
 beträgt dann $\mu_{\text{eff}} = \mu_B [L(L+1) + 4S(S+1)]^{1/2}$

Oft sind die Bahnmomente L ganz oder teilweise
 unterdrückt. Mit $L = 0$ erhält man die

„Spin-Only“-Werte: Das Magnetische Moment μ_{eff}
 berechnet sich dann allein aus dem Gesamtspin S :

$$\mu_{\text{eff}} = [S(S+1)]^{1/2} 2 \mu_B$$

μ_{eff} normiert auf μ_B ergibt $\mu_{\text{eff}} / \mu_B =$ Vielfache des
 Bohr'schen Magnetons = **Spin-Only-Werte gut**
eingehalten für $d^n = 3d^1 \dots 3d^5$ Konfiguration

n	S	$\mu_{\text{eff}} / \mu_B = 2[S(S+1)]^{1/2}$	
0	0	0	Spin-Only-Werte
1	1/2	1.73	-fache von μ_B
2	1	2.83	
3	3/2	3.87	

4	2	4.90
5	5/2	5.92

Abweichungen für $3d^6 \dots 3d^9$, wobei $\mu_{\text{exp}} > \mu_{\text{eff}}$ (aus Spin-Only). Bahnbeitrag ist zu berücksichtigen: Unter bestimmten Symmetriebedingungen erzeugt externes Magnetfeld eine räumliche Elektronenbewegung, Elektron wechselt Orbital (Nebenquantenzahl l), das Gesamtbahnmoment L koppelt mit dem Gesamtspin S. (Spinkopplung ist Thema des Masterprogramms).

Folge von Ligandenfeldstärke / high-spin / low-spin: **W**

$\text{Fe}^{\text{III}} (d^5)$	S	μ_{eff}	$\text{Co}^{\text{III}} (d^6)$	S	μ_{eff}
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	5/2	5.8	$[\text{CoF}_6]^{3-}$	2	5.3
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	5/2	5.8	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	0	dia
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1/2	2.2	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	0	dia

$\text{Fe}^{\text{II}} (d^6)$	S	μ_{eff}	$\text{Co}^{\text{II}} (d^7)$	S	μ_{eff}
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2	5.3	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	3/2	5.1
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0	dia	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$	1/2	1.8

$\text{Ni}^{\text{II}} (d^8)$	S	μ_{eff}	$\text{Ti}^{\text{III}} (d^1)$	S	μ_{eff}
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	1	2.9	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1/2	1.73
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	0	dia			Spin-Only
			$\text{V}^{\text{III}} (d^2)$	S	μ_{eff}
			$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1	2.82

1.6 MO-Betrachtung bei Komplexen $[ML_n]$, KZ = n

VB-Theorie: Behandelt **nur kovalente Bindungsanteile** der Komplexe im elektronischen Grundzustand (halbwegs bewährt für Komplexe starker Liganden CO, CN, CNR, NO, PR_3 , CH_3 etc.).

CF-Theorie: Behandelt rein **elektrovalenten Anteil** der koordinativen Bindung über Störung der d-Orbitale von M^{n+} im elektrostatischen Feld punktförmiger Ligandladungen (bewährt für viele Festkörperstrukturen und Komplexe mit schwachen Liganden F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , OH^- , H_2O etc.).

MO-Theorie: „Theorie der Molekülzustände“ (ab 1930 Hund, Mulliken, van Vleck) umfasst beides:

VB- und CF-Modell sind lediglich Grenzfälle des **umfassenden MO-Modells**, das sowohl **kovalente als auch elektrovalente M-L-Bindungsanteile**

berücksichtigt, welches also die Energiezustände der Valenzelektronen im Feld der Atomrümpfe der Metallzentren und der Liganden betrachtet. **Jedes MO erstreckt sich über das Metall und mehrere Liganden:**

- Für die LCAO werden in der 3d-ÜM Reihe die 3d, 4s und 4p Metallorbitale herangezogen.
- Zunächst kombinieren n Ligandenorbitale (AO's) vom σ -Symmetrie zu **n Liganden-Gruppenorbitalen „LGO“ (Symmertieorbitalen)**, die die für die σ -WW mit den Metallorbitalen geforderte Symmetrie aufweisen.

- Diese n LGO kombinieren mit n Metallorbitalen gleicher Symmetrie, d.h. solche, die nach der Gruppentheorie symmetrieeignet für eine σ -WW sind, zu n bindenden (σ) und n antibindenden (σ^*) Molekülorbitalen.
Der Rest $(9-n)$ verbleibt in nicht- σ -bindenden Molekülzuständen.
- **18-VE-Regel:** Sind n bindende MO's durch Ligand-Elektronenpaare und $(9-n)$ nichtbindende MO's durch Metall-Valenzelektronen komplett besetzt, so resultiert ein besonders stabiler Komplex mit $[(9-n) + n] \times 2 = 18$ VE (Edelgaskonfiguration, keine Besetzung antibindender MO's).
- Berücksichtigung von π -Bindungsanteilen:
LC von zusätzlich m LGO's von π -Symmetrie mit m Metallorbitalen von π -Symmetrie zu m bindenden (π -) und m antibindenden (π^* -) MO's.

1.6.1 MO-Beschreibung oktaedrischer Komplexe

Die Symmetrieeigenschaften der s,p und d-Valenzorbitale in einem oktaedrischen Komplex können der Charaktertafel der Punktgruppe O_h entnommen werden, die zeigt dass das s-Orbital als a_{1g} transformiert, die drei p-Orbitale als t_{1u} (p_x, p_y, p_z), während die fünf d-Orbitale ihre Entartung teilweise einbüßen und zwei Sätze von e_g -Symmetrie ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) und t_{2g} -Symmetrie (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) bilden.

- LGO's von σ -Symmetrie sind grundsätzlich um den Betrag ΔE energieärmer als die Metall-d-Orbitale. ΔE spiegelt polaren Anteil an der σ -Kovalenzbindung wider (negative Partialladung auf den Liganden infolge ΔEN). Zu ΔE bei π -Bindung, s.u.
- Die Überlappung der 4s- und 4p-Orbitale mit den LGO's ist wesentlich besser als mit den diffuseren 3d-Orbitalen, was bei ersteren zu einer besonders großen energetischen Aufspaltung in bindende und antibindende MO's führt. Der abnehmende Grad der Orbital-WW (Überlappung) spiegelt sich in der energetischen Reihenfolge der MO's, d.h. ihres Abstandes vom Energieschwerpunkt, wider:
 $a_{1g} > t_{1u} > e_g > t_{2g} (= 0)$.
- Bilanz für $[ML_6]$: 9 Metall-Orbitale (s,3p,5d) kombinieren mit 6 LGO's von σ -Symmetrie zu insgesamt 15 (= 9+6) MO's, von denen 6 bindend, 6 antibindend und 3 nichtbindend sind.

Kombination von Ligand-Atomorbitalen zu LGO's:

Beispiel: Addition aller Wellenfunktionen der 4 Ligand-AO's mit x,y-Anteilen (σ_x, σ_{-x} etc.) führt zu einer neuen

Ligandgruppen-Wellenfunktion Σ .

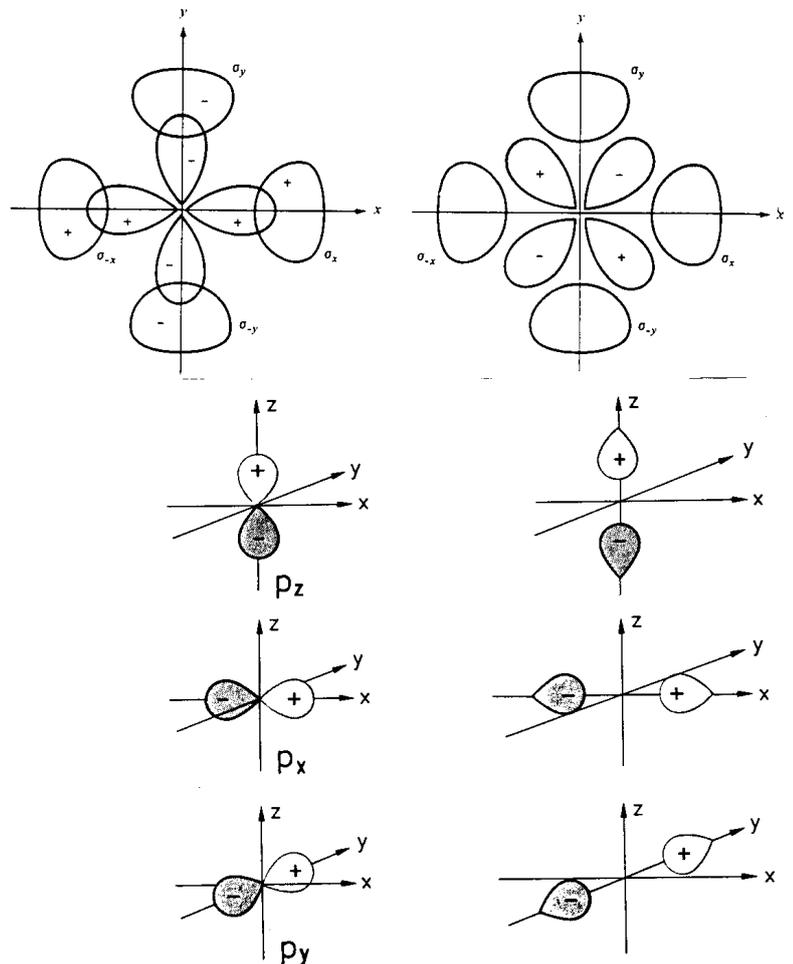
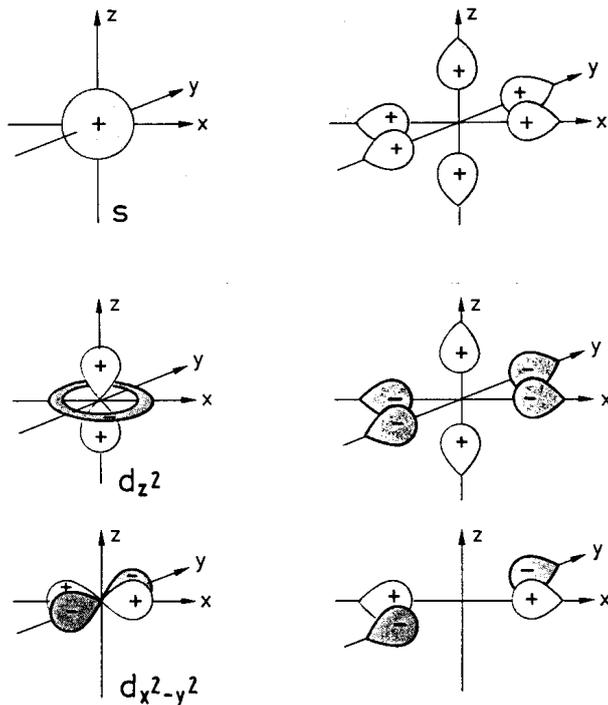
Während $\Sigma_{x^2-y^2}$ mit dem $d_{x^2-y^2}$ Orbital gleicher Symmetrie überlappen kann und daher in σ - und σ^* -Molekülzustände aufspaltet, führt die WW von $\Sigma_{x^2-y^2}$ mit dem d_{xy} Orbital aufgrund unterschiedlicher

Symmetrie zu keiner Nettoüberlappung (\rightarrow nichtbindender Zustand, bindende + antibindende WW halten sich die Waage):

$$\Sigma_{x^2-y^2} =$$

$$\frac{1}{2}(\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$$

\uparrow Normierungsfaktor



1.6.2 Einbeziehung v. π -Bindungen beim Oktaeder

Das t_{2g} -Niveau spaltet zusätzlich auf, wobei maximal drei π -Bindungen entstehen, 2 Grenzfälle:

(b) Für π -Donorliganden mit elektronegativen Haftatomen und besetzten Ligand-p-Orbitalen (z.B. F^- , OH^- , NR_2^- , O^{2-} , RN_2^-) sind LGO's von π -Symmetrie um den Betrag $\Delta E'$ energieärmer als die Metall-d-Orbitale (nichtbindendes t_{2g} -Niveau). $\Delta E'$ spiegelt polaren Anteil der π -Bindung wider. Die bindenden π -MO's ähneln mehr den Fluororbitalen („sie besitzen Ligandcharakter“), umgekehrt ähneln

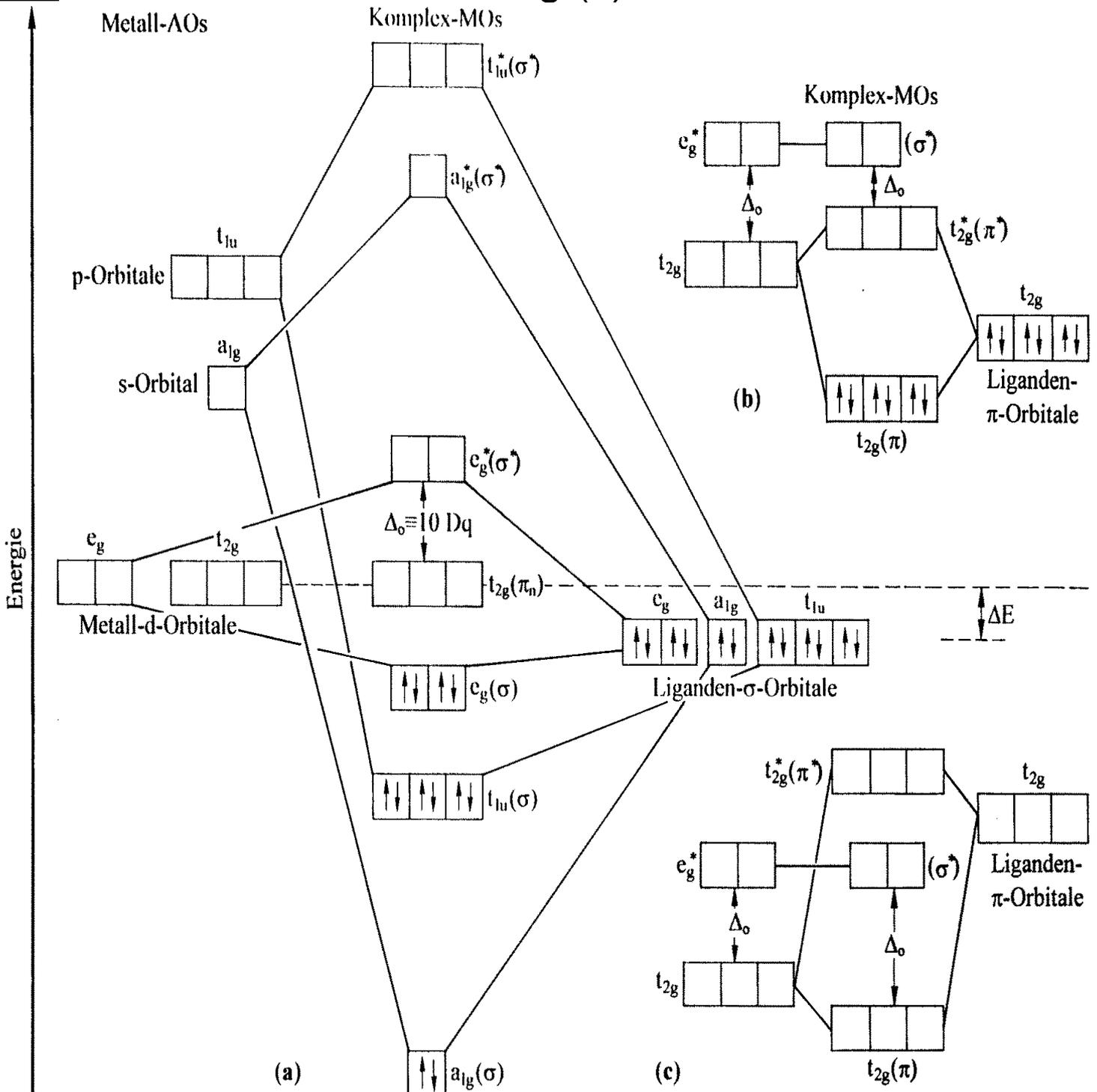
die antibindenden π^* -MO's mehr den Metallorbitalen („sie besitzen Metallcharakter“).

MO-Schema oktaedrischer Komplexe: **W**

ohne M-L- π -WW, reines σ -Bindungsgerüst (a),

mit L \rightarrow M- π -Wechselwirkung (b) bzw.

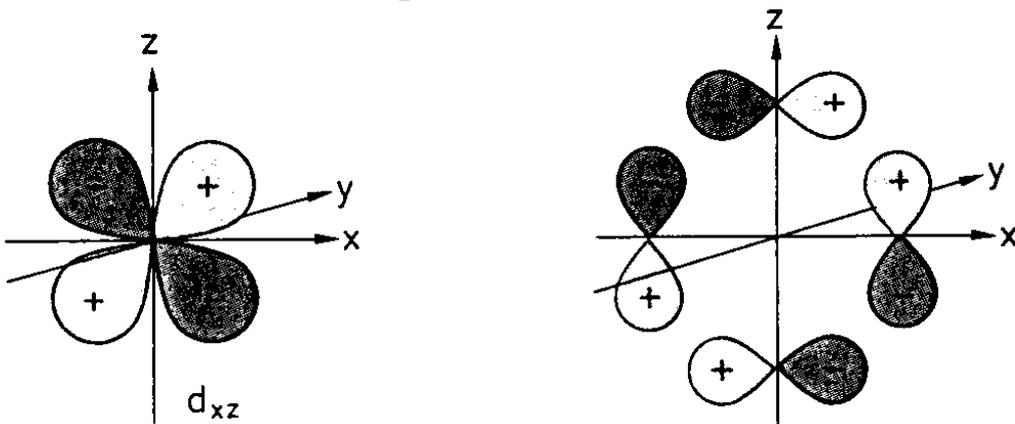
mit M \rightarrow L- π -Wechselwirkung (c).



(c) Für **π -Akzeptorliganden** mit weniger elektronegativen Haftatomen und unbesetzten Ligand-p- (Fischer-Carben) oder π^* -Orbitalen (CO, Pyridin, Ethylen etc) sind LGO's von π -Symmetrie um den Betrag $\Delta E'$ energiereicher als die Metall-d-Orbitale (nichtbindendes t_{2g} -Niveau). $\Delta E'$ spiegelt polaren Anteil der π -Bindung wider. Die bindenden π -MO's ähneln mehr den Metallorbitalen („sie besitzen Metallcharakter“), umgekehrt ähneln die antibindenden π^* -MO's mehr den Ligandorbitalen („sie besitzen Ligandcharakter“).

Wie lassen sich LGO's von π -Symmetrie konstruieren?

Beispiel: Die Linearkombination von 4 der $\Sigma 12$ besetzten p-AO's von π -Symmetrie (z.B. in $[\text{CoF}_6]^{3-}$) führt zu einem LGO von t_{2g} -Symmetrie, das in der Lage ist, eine delokalisierte π -Bindung mit dem d_{xz} -Metallorbital (t_{2g} -Satz) einzugehen:



Erklärung der spektrochemischen Reihe:

Warum ist $[\text{OH}]^-$ ein schwächer LF-aufspal. Ligand als H_2O ?

Die π -WW der t_{2g} -Metallorbitale und LGO's führt im Falle der **π -Donorliganden** zu einer Veringerung von $\Delta_o = 10 Dq$. Die t_{2g} -Niveaus werden durch Ligandelektroden besetzt (sie besitzen Ligandcharakter) \rightarrow Metallektroden müssen in den antibindenden t_{2g}^* -Niveaus (und e_g^* -Niveaus bei high-spin) untergebracht werden (**Fall b**).

Warum ist CO ein stärker LF-aufspal. Ligand als H_2O ?

Die π -WW der t_{2g} -Metallorbitale und LGO's führt im Falle der **π -Akzeptorliganden** zu einer Vergrößerung von $\Delta_o = 10 Dq$. Die t_{2g} -Niveaus werden nicht durch Ligandelektroden besetzt (sie besitzen Metallcharakter) \rightarrow Metallektroden können in den bindenden t_{2g} -Niveaus (und antibindenden e_g^* -Niveaus) untergebracht werden (**Fall c**).

Erklärung der Anwendungsbreite der 18 VE-Regel:

Die 18 VE-Regel angewendet auf einen Komplex $[ML_n]$ fordert die Besetzung aller n bindenden und $(9-n)$ nichtbindenden MO's, bzw. die Nichtbesetzung n antibindender MO's.

Sie ist immer dann gut erfüllt, wenn sich nichtbindende und antibindende MO's energetisch deutlich unterscheiden. Dies gilt insbesondere für **Komplexe mit π -Akzeptorliganden** (**Fall c**).

Bei **Komplexen mit reinem σ -Ligandenregime**, z.B. H_2O , NR_3 , ist dagegen der energetische Abstand t_{2g} (nb-MO) zu e_g^* derart gering, dass diese Niveaus wahlweise mit max. 6 und 4 Metallelektronen besetzt werden können. Es resultieren im Bereich der mittleren Oxidationsstufen hs- bzw. ls-Komplexe mit

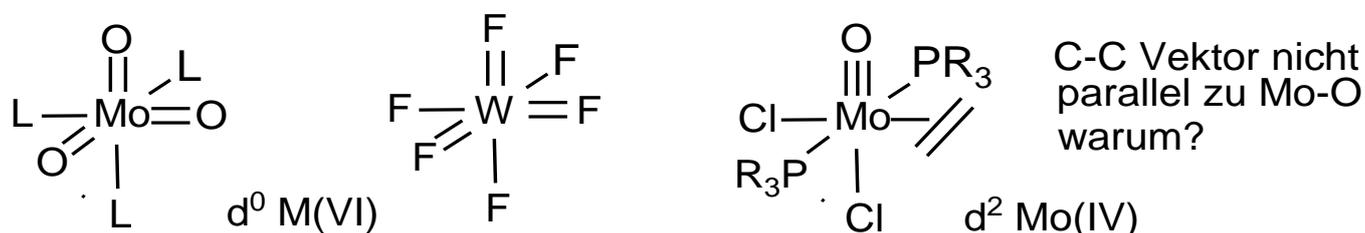
14 VE $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($d^2\text{-ML}_6$) bis
 22 VE $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($d^{10}\text{-ML}_6$) (Fall a)

Erklärung der Stabilisierung formaler

Oxidationsstufen des Metalls durch π -Liganden:

Metallzentren in niedrigen Oxidationsstufen ($d^6 - d^{10}$ - Elektronenkonfiguration) werden insbesondere durch π -**Akzeptorliganden** stabilisiert. Durch Besetzung der t_{2g} -Niveaus mit 6 Metallelektronen steht dann genügend Elektronendichte für max. 3 π -Rückbindungen zu beispielsweise CO Liganden zur Verfügung. Beispiele für d^6 : $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$.

Metallzentren in hohen Oxidationsstufen (d^0, d^1, d^2 - Elektronenkonfiguration) werden durch π -**Ligand-Bindungsanteile** stabilisiert. Besonders stabile Komplexe resultieren, wenn t_{2g} -Niveau mit 6 Elektronen ($\Sigma d^n\text{Metall} + \pi\text{-Donor El.}$) besetzt ist, z.B.:



Bei Komplexen $[ML_n]$ mit n starken $\sigma+\pi$ -Donor-Liganden, z.B. F^- , Cl^- , OR^- , NR_2^- , O^{2-} (Oxo), NR_2^- (Imido) etc., ist je nach Stärke und Anzahl symmetrieerlaubter π -WW davon auszugehen, dass das σ -Bindungsgerüst durch ein π -Bindungsgerüst von maximal $(9-n)$ π -dativen Bindungen ergänzt wird, so dass eine 18 VE-Konfiguration im Grenzfall erreicht werden kann (ähnlich $p_\pi-p_\pi$ Bdg. in BF_3 zur Erlangung der 8 VE Zahl). Die dativen $L \rightarrow M$ $p_\pi-d_\pi$ Bindungen („Hinbindungen“) sind deutlich schwächer als die σ -Bindungen, sie haben aber einen Einfluss auf die molekulare Struktur und Reaktivität insbesondere höhervalenter ÜM-Komplexe.

Höhere Bindungsordnung durch π -dative Bindungen

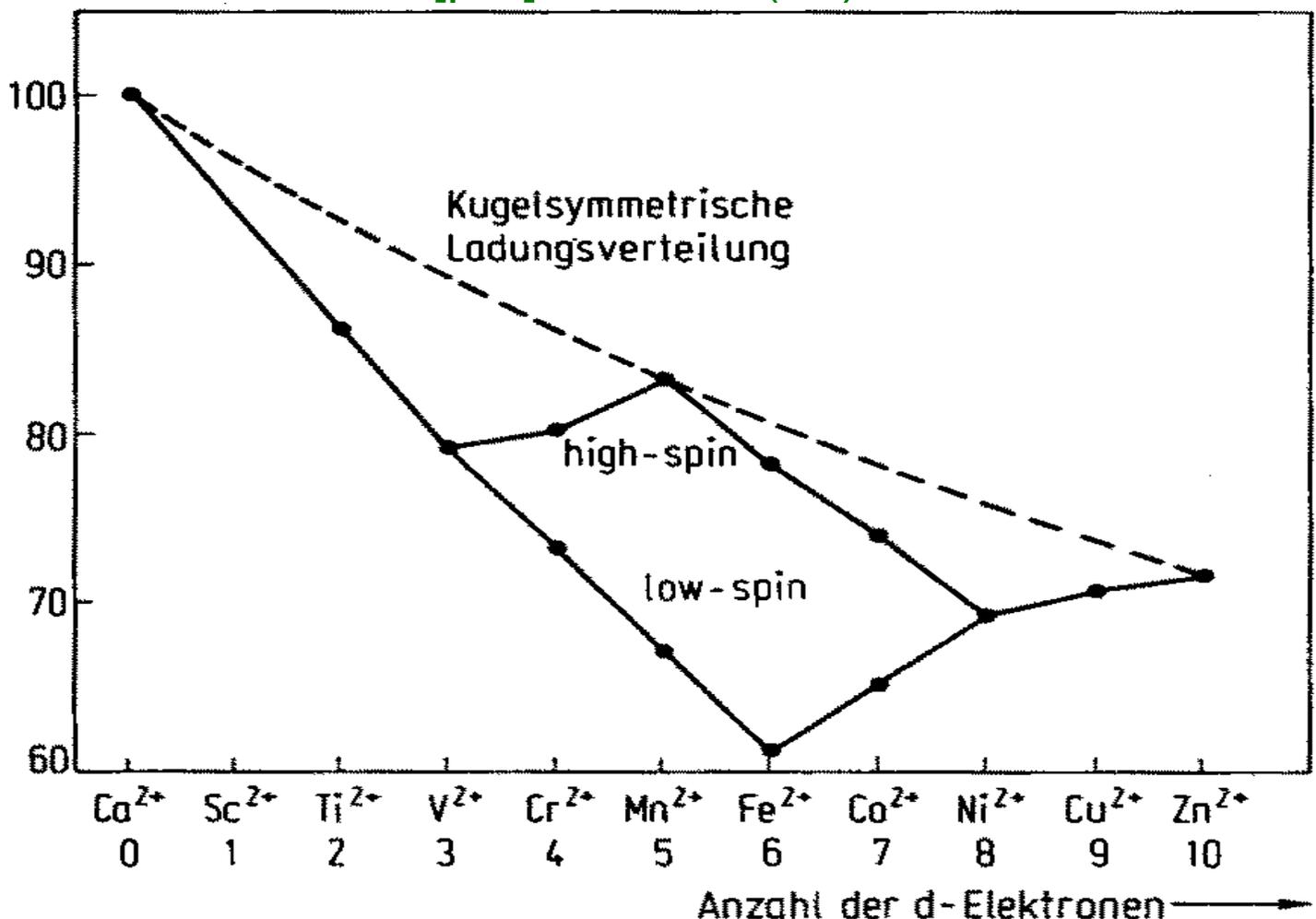
d^0 - ML_6 $[Mo(=O)(\equiv O)Cl_2L_2]$	$6\sigma+3\pi$ El.p.=18VE
d^0 - ML_6 $[WF_6] \rightarrow [W(=F)_3F_3]:$	$6\sigma+3\pi$ El.p.=18VE
d^0 - ML_5 $[Re(\equiv NR)_2Cl_3]$	$5\sigma+4\pi$ El.p.=18VE
d^0 - ML_4 $[OsO_4] \rightarrow [Os(=O)(\equiv O)_3]:$	$4\sigma+5\pi$ El.p.=18VE
d^0 - ML_4 $[Ti(=NR_2)_4]:$	$4\sigma+4\pi$ El.p.=16VE

π -Bindungsanteile können sich auch auf mehrere π -Liganden verteilen. Die aus der der IR-Streckschwingung abgeleitete durchschnittliche Os-O Bindungsordnung BO in $[OsO_4]$ beträgt 2,66, die W-F BO in $[WF_6]$ beträgt 1,5, die Ti-N BO in $[Ti(NR_2)_4]$ beträgt 2, die Mo-O BO in $[Mo(O)_2Cl_2L_2]$ beträgt 2,5.

1.7 Trends von Eigenschaften bei Verbindungen der d-Metalle **W**

Ionenradien, Hydratations- und Gitterenergien

Sc→Zn: effektive Kernladung nimmt zu, da d-Elektronen zunehmende Kernladung schlechter abschirmen als s- und p-Elektronen. Folglich **nehmen Atom- und Ionenradien** innerhalb der ÜR ab → **M²⁺-Ionenradien [pm] für KZ 6 (O_h)**



Es resultieren allgemein kleinere Ionenradien, als für das Ion im Kugelfeld, wobei insbesondere Ionen mit low-spin Konfiguration geringere Radien als solche mit high-spin-Konfiguration besitzen. Grund: Durch die Aufspaltung der d-Orbitale im O_h-Feld werden

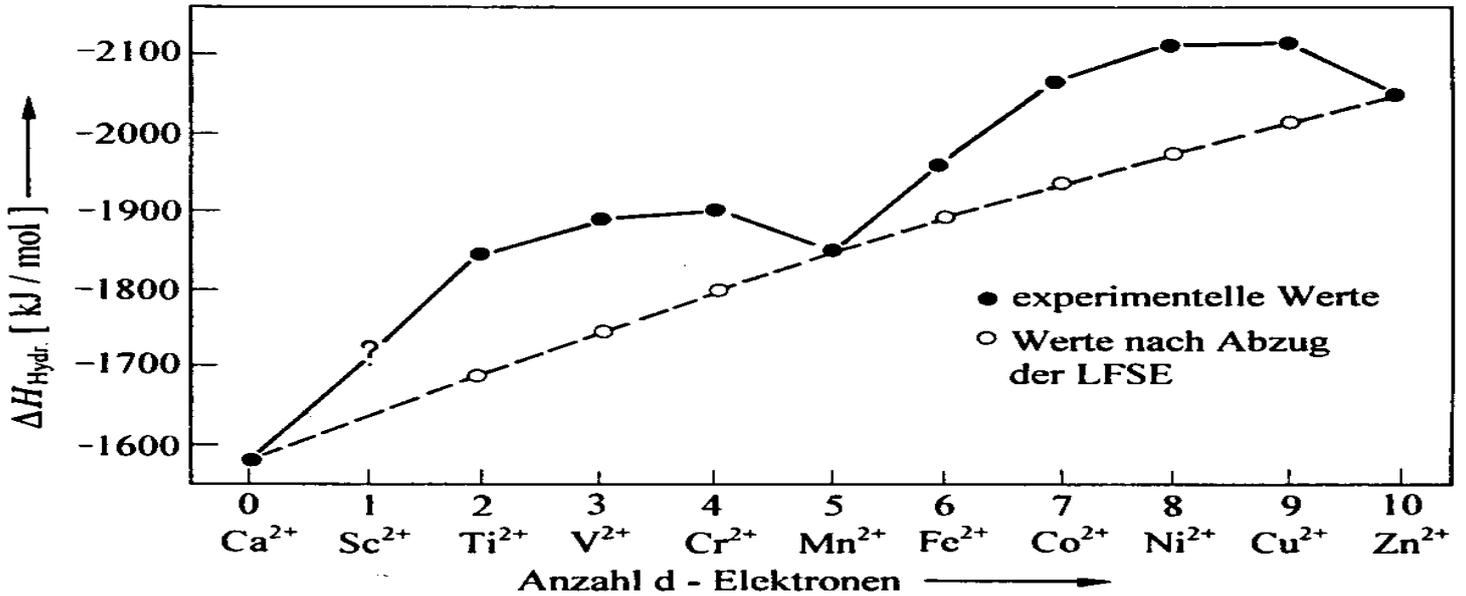
bevorzugt die t_{2g} Niveaus besetzt. Die direkt auf die Liganden gerichteten e_g -Orbitale bleiben im Schnitt weniger besetzt und wirken dadurch weniger abstoßend auf die Liganden als im entarteten kugelsymmetrischen Zustand. Daher besitzt die high-spin-Kurve ein Maximum bei kugelsymm. $t_{2g}^3 e_g^2$ Konfiguration (d^5 hs), rel. Minima bei t_{2g}^3 und $t_{2g}^6 e_g^2$, die low-spin-Kurve ein abs. Minimum bei t_{2g}^6 (d^6 ls).

Aufgrund schlechter Abschirmungseigenschaften der 4f-Orbitale (Anstieg der eff. Kernladung) nehmen die Ionenradien der Lanthanoide $_{57}\text{La}^{3+}$ 105pm \rightarrow $_{71}\text{Lu}^{3+}$ 85pm ab (**Lanthanoidenkontraktion**). Diese Radienabnahme kompensiert die eigentlich zu erwartende Radienzunahme zwischen 2. ÜR (4d-Metalle) \rightarrow 3. ÜR (5d-Metalle).

WICHTIG: Daraus ergibt sich ein **Eigenschaftssprung zwischen 3d- und 4d-Metallen**, dagegen eine **große Ähnlichkeit zwischen Homologen der 4d- und 5d-Metalle** (Radien, IE, Reaktivität, Molekül- und Festkörperstrukturen).

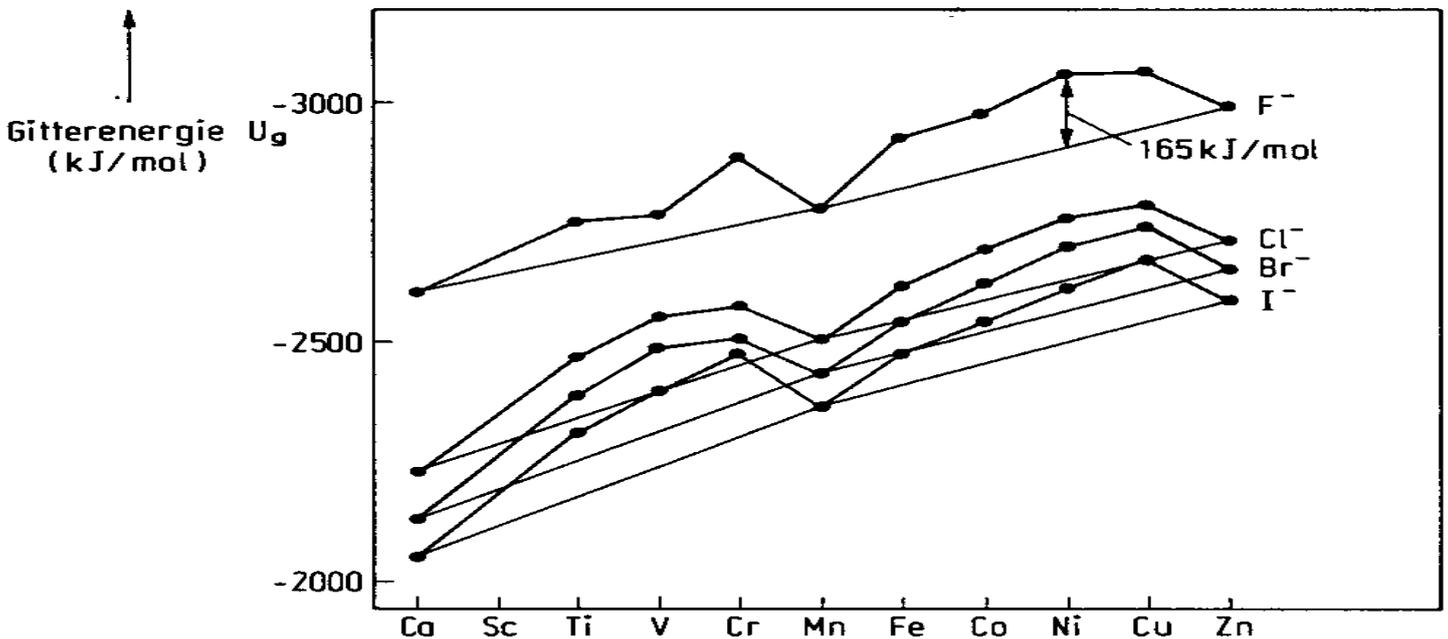
Ti Chemie anders als Zr, Hf
 V Chemie anders als Nb, Ta
 Fe Chemie anders als Ru, Os etc.

M²⁺-Hydratationsenergien [kJ/mol] KZ 6



Wegen der unstetigen Abnahme der hs-Ionenradien ergibt sich ein entsprechend **inverser Trend zum Doppelhöckerverlauf** auch bei Hydratationsenthalpien. → Für d⁰, d⁵ (hs) und d¹⁰ erwartet man keinen Beitrag der LFSE zur Hydratationsenthalpie.

Gitterenergien der Halogenide MX₂ [kJ/mol] KZ 6



radienabhängig gleicher Trend wie Hydratationsenergien

Ionisierungsenergien (IE) und Oxidationsstufen

Oxidationsstufen im Überblick: W

+ Hauptoxidationsstufen

+ weitere Oxidationsstufen

+ Oxidationsstufen exklusiv bei 4d- und 5d-Metallen

Gruppe	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ox.st.	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
0 Elkon.	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$
1		+	+	+	+	+	+	+	+	
2		+	+	+	+	+	+	+	+	+
3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
4		+	+	+	+	+	+	+	+	
5			+	+	+	+	+	+	+	
6				+	+	+	+	+		
7					+	+				
8						+				

3d, 4d und 5d-Metalle: Höchste Ox.stufe Sc → Mn entspricht Gruppennummer, danach Abnahme wobei 4d- und 5d-Metalle ab Gruppe 8 auch in höheren Oxidationsstufen vorkommen, z.B:

höchstvalente Fluoride: NiF_3 , PdF_4 , PtF_6 (kov. / flüchtig)

höchstvalente Oxide: FeO_4^{2-} , $\text{RuO}_4/\text{OsO}_4$ (kov./ flüchtig)

Größte Vielfalt der realisierbaren Oxidationsstufen in der Mitte einer Übergangsmetallreihe bei Mn:

Sc, Ti: zu wenig El., die abgegeben (Ionenbdg.) bzw. geteilt (kovalente Bdg.) werden können.

Cu, Zn: d-Elektronen zu fest gebunden, um hohe Ox.stufen zu erlauben (→ effektive Kernladung).

Mit zunehmender Ordnungszahl ändern d-Elektronen Charakter von „Valenz-Elektronen“ in Richtung „Rumpf-Elektronen“ (ab Fe-Triade abnehmende Neigung, hohe Ox.stufen anzunehmen).

Übergangselemente bilden häufig Verbindungen in benachbarten Oxidationsstufen **+1**, z.B. Fe(2,3), Cu(1,2), Mn(2,3,4,5,6,7) → Redoxkatalyse !

Hauptgruppenelemente existieren bevorzugt in Ox.stufen, die sich durch **+2** Einheiten unterscheiden, z.B. Sn(2,4), P(3,5), S(2,4,6).

Entgegengesetzter Trend wie bei HG-Verbindungen:
Die **Stabilität der höchsten Oxidationsstufe nimmt zu** innerhalb einer Gruppe zu schwereren Homologen,
Beispiele

V_2O_5 Redoxkatalysator, Nb_2O_5 und Ta_2O_5 stabil

$CrO_3 < MoO_3 < WO_3$ Stabilität

$CrO_3 > MoO_3 > WO_3$ Oxidationskraft

Mn_2O_7 Zers. $0^\circ C$, Tc_2O_7 Fp. $120^\circ C$, Re_2O_7 Fp. $220^\circ C$.

CrF_6 instabil $> -100^\circ C$, MoF_6 und WF_6 stabil Kp. $17^\circ C$!

Bei **Abwesenheit π -acider Liganden** (CO, bipy etc.) wird in Komplexen mit reinen σ -Donoren (Aqua, Ammoniak, Halogenid...) als **niedrigste die Ox.stufe (+2)** realisiert:

Ti(+2), V(+2) stark reduzierend \rightarrow Mn(+2), Cu(+2) stabilste Ox.stufe \rightarrow Zn(+2) ausschließlich.

Oxidationsstufen der f-Metalle:

Lanthanoide Ln

typischerweise +3 (wie Lanthan), Ausnahmen: +2, +4

+4: Ce, Pr, Tb

+2: Sm, Eu, Tm, Yb

Actinoide nicht wie Actinium (+3), sondern

+4: Th \longrightarrow +3 bis +6: U und Pu

Ionisierungsenergien nehmen in der $\ddot{U}M$ -Reihe zu \rightarrow bei Bildung von Kationen zuerst s-El. abgegeben.

Edler Charakter der $\ddot{U}M$ -Metalle wächst $\downarrow \longrightarrow$

Ausnahmegruppe 12: Zn unedler als Fe, Mn (Einfluss von Hydratation, Komplexbildung, hs /ls Spinzustand von Fe, Mn)

Zn, Cd, Hg verwenden die geschlossene d^{10} Schale nicht für Bindungen \rightarrow niedrige Fp. und Verdampfungsenthalpien der Metalle (flüchtig), Hg flüssig.

\rightarrow **HG-ähnliche Chemie**, weil **Zn, Cd, Hg** nur ns^2 Elektronen ionisieren (max. Valenz +2).

2. Reaktionsmechanismen der Koordinationschemie

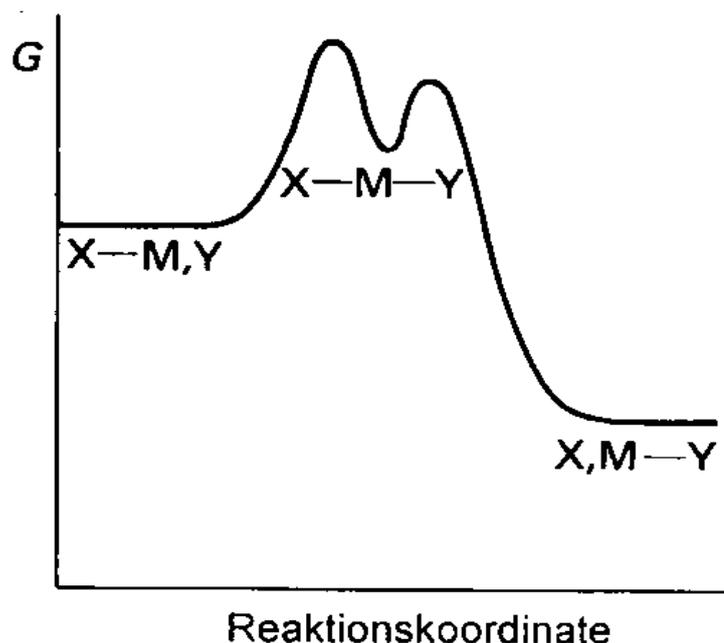
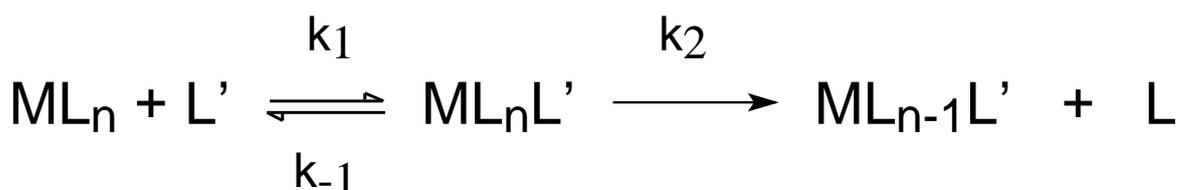
2.1 Ligand-Substitution **W**

2.1.1 Nucleophile Ligandsubstitution **D, I_d, I_a, A**

Es gibt **zwei Grenzfälle A und D** des Austausches zweier 2-Elektronen-Donorliganden L, L':

Assoziativer Mechanismus A (schrittweise):

ML_nL' mit um 1 erhöhter KZ stellt ein nachweisbares ZP dar (deutliche Energiemulde auf Hyperfläche).



Vergleich mit OC: Additions-Eliminierungsmechanismus an Carbonylverbindungen (C der KZ 3) über tetraedrisches ZP, z.B. bei der Esterhydrolyse.

Charakteristische Beispiele:

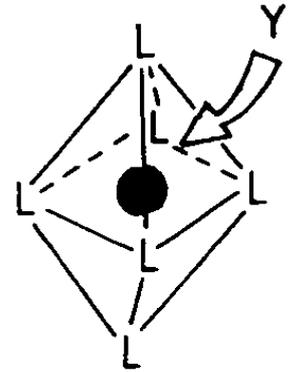
Assoziation von Liganden an quadratisch-planare
16VE Komplexe der Elektronenkonfiguration

d^8 : Rh, Ir(I), Ni, Pd, Pt(II), Au(III)

Assoziation von Liganden an oktaedrische
Komplexe der Elektronenkonfiguration

d^0 : Y-Angriff auf WF_6 in Richtung der C_3 -
Achsen, auf denen die t_{2g} Orbitale (LUMO
bzw. schwache π -Donor-Bindung) liegen.

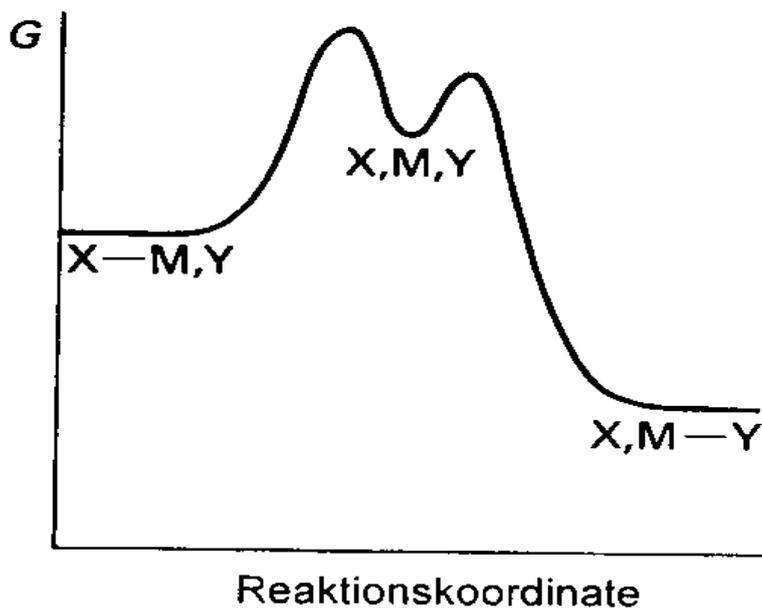
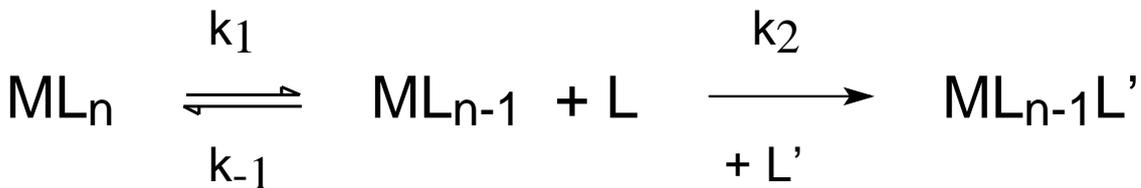
Addukt oder At-Komplex $[WF_6Y]$ isolierbar.



Dissoziativer Mechanismus D (schrittweise):

ML_{n-1} mit um 1 verminderter KZ stellt ein

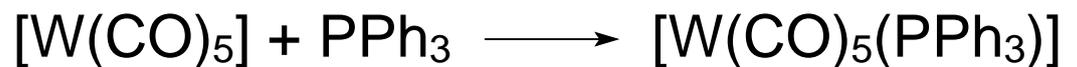
nachweisbares ZP dar (Energienmulde auf Hyperfläche)



(vgl. OC: S_N1)

Charakteristisches Beispiel: photochemische oder thermische Dissoziation eines 18VE Komplexes zu einem 16VE Intermediat, danach Assoziation.

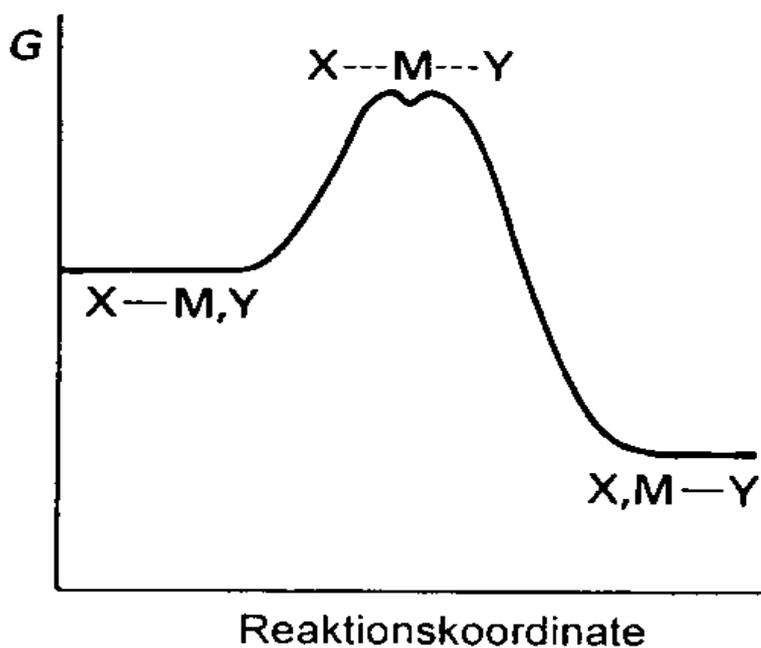
$[\text{W}(\text{CO})_6]$ spektroskopisch in Matrix nachweisbar.



Interchange (Austausch) Mechanismen I (konzentriert):

Häufiger Regelfall: Im aktivierten Komplex (Übergangszustand) besteht eine Bindungsbeziehung sowohl zu L als auch zu L', wobei die M-L und M-L' Bindungslängen sich unterscheiden können.

Es handelt sich um einen assoziativen Austausch I_a, wenn die Bindungsknüpfung M-L' dem Bindungsbruch M-L etwas vorausseilt.



(vgl. OC: S_N2)

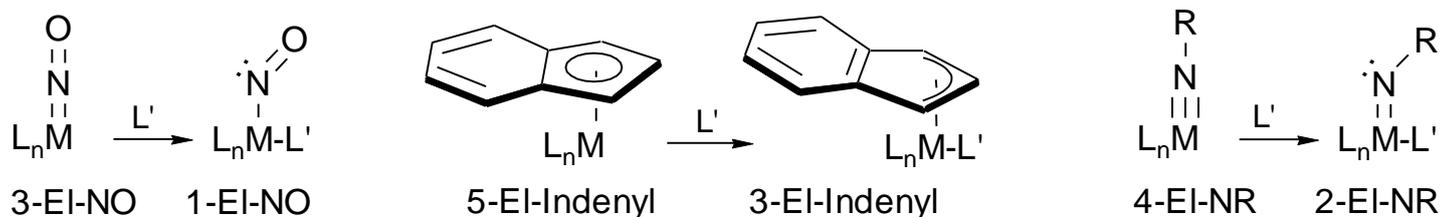
Es handelt sich um einen dissoziativen Austausch I_d , wenn der Bindungsbruch M-L der Bindungsknüpfung M-L' etwas vorseilt.

Charakteristisches Beispiel: Ligandsubstitution in oktaedrischen Komplexen mit schwachem Ligandenfeld und besetzten e_{2g} Orb. (z.B. d^8) erfolgt über I_d -Angriff auf eine Dreiecksfläche des Oktaeders.
 $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + \text{L} \longrightarrow [\text{Ni}(\text{OH}_2)_5\text{L}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

I_d aber auch bei starken Ligandenfeldern und Photolyse:
 $[\text{W}(\text{CO})_6] + \text{Et}_2\text{O} / h\nu \longrightarrow [\text{W}(\text{CO})_5(\text{OEt}_2)] + \text{CO}$

A, I_a bevorzugt:

- Bei großen Metallionen mit hoher Ladung
- Bei sterisch wenig anspruchsvollen Liganden L bzw. L'
- Bei niedriger KZ 4 (bei quadr. planar quasi immer)
- Bei elektronisch noch nicht abgesättigten Koordinationszentren $<18\text{VE}$ mit einem energetisch **tiefliegenden, metallzentrierten LUMO**: wenn bei oktaedrischen reinen σ -Komplexen **eines der t_{2g} - Orbitale nicht besetzt** ist ($d^0\text{-WCl}_6$, $d^1\text{-WCl}_5\text{L}$ und $d^2\text{-WCl}_4\text{L}_2$, L = Neutralligand).
- Bei **Liganden mit flexibler π -Elektronendonorkapazität**, z.B. NO, NR, $\eta^5/\eta^3\text{-Cp}$, $\eta^5/\eta^3\text{-Indenyl}$, homolytische Betrachtungsweise:



Nachbargruppeneffekt von L: Substitutionen an 18-VE-Komplexen erfolgen auf assoziativem Wege, wenn ein Komplexligand ein ursprüngliche M-L π -bindendes Elektronenpaar im Intermediat in nichtbindenden Ligandorbitalen L untergebracht werden kann.

Beispiele:

Während $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nach einem D-Mechanismus reagiert, vermag das isoelektronische $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ radioaktiv markiertes $^*\text{CO}$ über einen assoziativen Mechanismus rasch auszutauschen.

Bei hoher Oxidationsstufe und π -Donorliganden: CrO_2Cl_2 bzw. $\text{Cr}(\text{NR})_2\text{Cl}_2$ oder WF_6 sind gute Lewis-Säuren, da bei Assoziat-Bildung unter Erhöhung der KZ eine neue stabile σ -Bindung zu Lasten einer vergleichsweise schwachen π -dativen Bindung (zu O, NR, F) gebildet wird.

Hinweise auf einen I_a- bzw. A-Mechanismus

liefert die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit unter extremem Druck, $k = f(p)$ 1....10 kbar:

Reaktionsbeschleunigung und ein negativer Wert für das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger

$\Delta V^\ddagger = V(\text{Akt. Kompl. od. ZP}) - V(\text{Edukte}) < 0$,
falls $V(\text{Edukte}) > V(\text{Akt. Kompl. od. ZP})$ sowie eine
negative Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger < 0$ (Abnahme der
Teilchenzahl im ÜZ bzw. ZP unter Berücksichtigung
der Solvatationsentropie).

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist i.d.R. der
Assoziationsschritt. In diesem Fall hängt die RG von
Konzentration bzw. Aktivität $c(\text{ML}_n)$ und von $c(\text{L}')$ ab
(Geschw.gesetz 2. Ordnung).

Abnahme der RG mit Zunahme der Größe der
variieren **Zuschauerliganden** und des eintretenden
Donorliganden L' liefert Hinweis auf einen $A(\text{I}_a)$
Mechanismus.

D, I_d bevorzugt:

- Bei kleinen Metallionen mit geringer Ladung
- Bei sterisch anspruchsvollen Zuschauerliganden und neutralen Fluchtliganden L
- Bei kleinen basischen Fluchtliganden (F, Cl, OH), die durch Elektrophil (H^+ , L'-Sre.) in vorgelagertem Schritt aktivierbar sind (s.u. katalytische D_{ca})
- Bei hoher KZ 6, 7, 8 des Eduktes
- Bei niedriger Oxidationsstufe, z.B. KZ 4 (T_d) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (Ausnahme $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$, s.o.), KZ 6 (O_h) $\text{W}(\text{CO})_6$
Mit wachsender d-Elektronenzahl tolerieren die Metallzentren den elektronisch und koordinativ ungesättigten Zustand leichter: drastische Zunahme

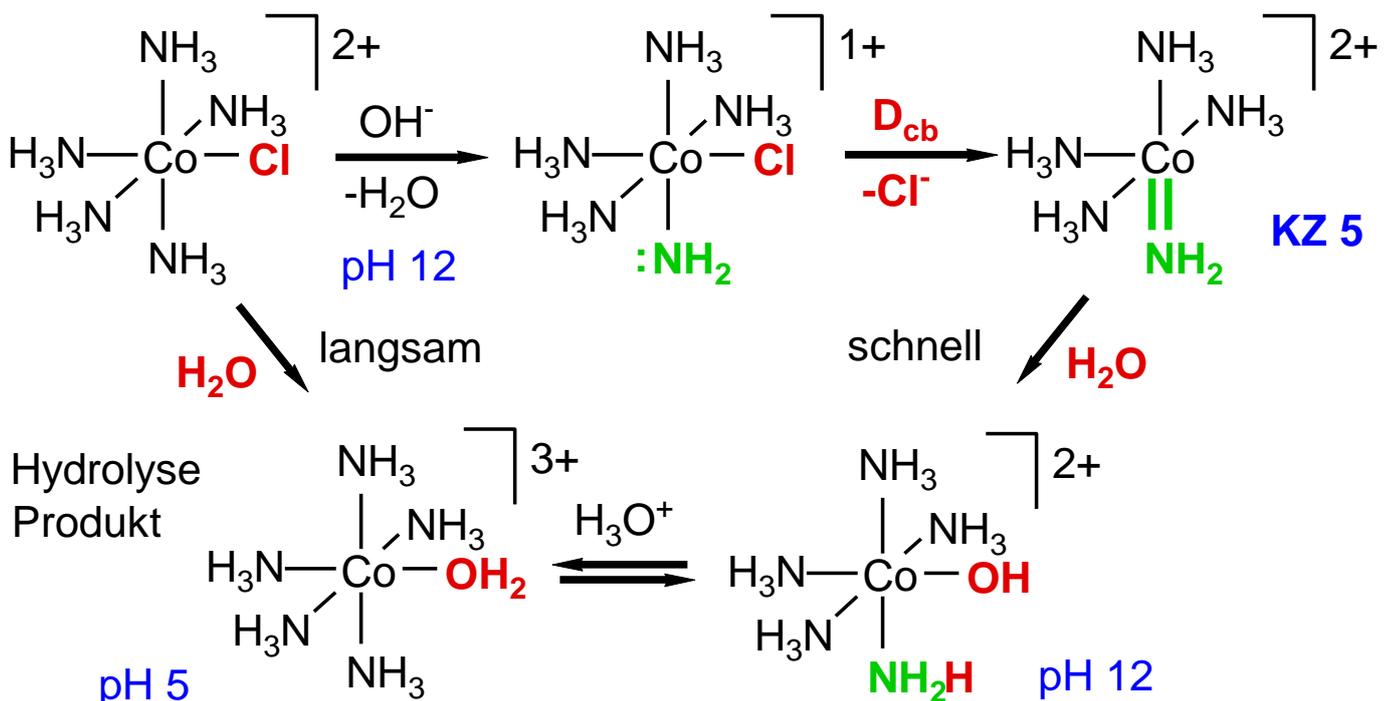
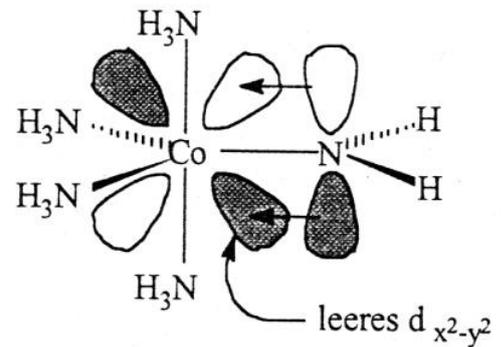
der CO/*CO-Austausch-Geschwindigkeit bei 25°C:
 Cr(CO)_6 ($\tau = 250.000\text{a}$) < Fe(CO)_5 (4 a) < Ni(CO)_4 (1min)

- i.a. bei elektronisch abgesättigten Koordinationszentren, insbesondere aber, wenn bei oktaedrischen Komplexen die e_g -Orbitale teilweise oder ganz besetzt sind (d^7 , d^8 , d^9 , d^{10} Konfiguration). Letztere besitzen im Sinne der MO Theorie antibindenden, M-L-destabilisierenden Charakter und wirken einer Annäherung eines Elektronenpaar-donors zunehmend entgegen.

- Dissoziation kann durch Nachbargruppeneffekte, etwa Liganden mit freiem Elektronenpaar begünstigt werden. z.B. D_{cb} (Dissoziation via conjugate base):

Die drastische Zunahme der Hydrolysegeschwind. von $[\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$

in Gegenwart von OH^-



ist darauf zurückzuführen, dass der geschw.best. dissoziative Schritt D_{cb} nach Bildung einer π -Donor-Amidogruppe extrem begünstigt wird (s.u.).

Erhöht sich die Ladung eines Komplexions durch Ligandsubstitution eines anionischen Liganden X^- durch Neutralliganden L , wie etwa bei der Hydrolyse oktaedrischer Halogenokomplexe, so wird diese Reaktion aber auch durch starke σ -Donoren $L = NH_3 \gg H_2O$ als Zuschauerliganden gefördert (Grundzustand des hochgeladenen Kations stabilisiert).

Hinweise auf einen I_d - bzw. D-Mechanismus

liefert die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit unter extremem Druck:

Reaktionshemmung und ein positiver Wert für das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger

$\Delta V^\ddagger = V(\text{Akt. Kompl. od. ZP}) - V(\text{Edukte}) > 0$,
falls $V(\text{Edukte}) < V(\text{Akt. Kompl. od. ZP})$ sowie eine positive Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger < 0$ (Zunahme der Teilchenzahl im ÜZ bzw. ZP unter Berücksichtigung der Solvatationsentropie).

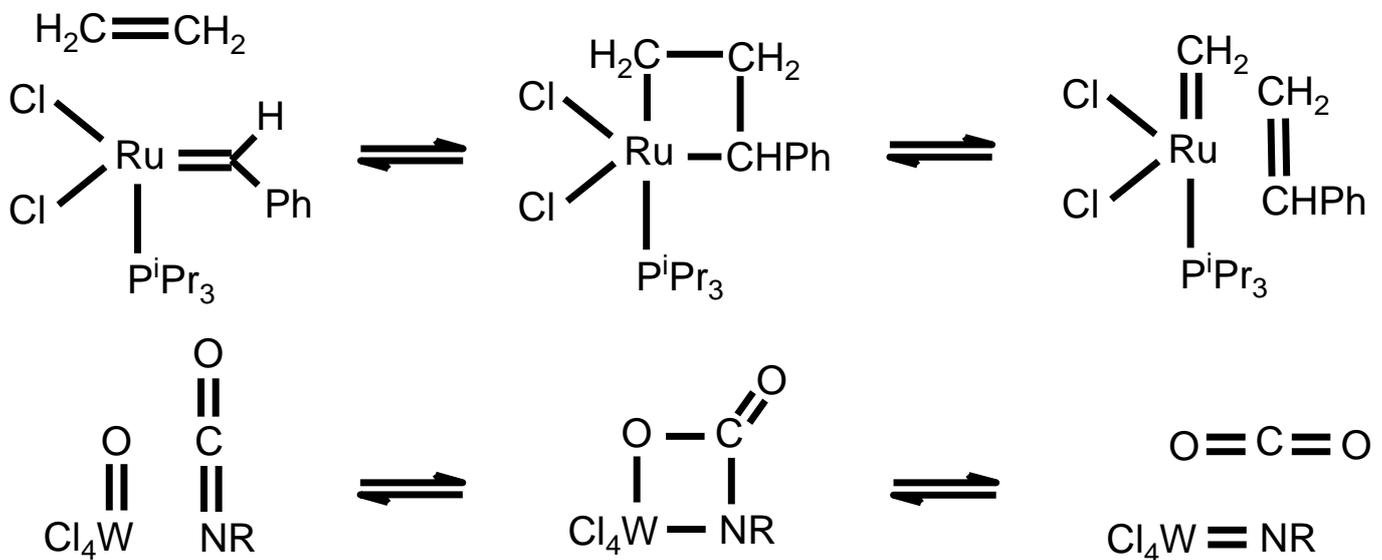
Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist i.d.R. der Dissoziationsschritt. In diesem Fall hängt die RG nur

2.1.3 Metathetische Ligandsubstitution W

Die meisten Metathesereaktionen laufen über eine Sequenz aus 2+2 Cycloaddition zum Vierring-Intermediat gefolgt von Cycloreversion ab.

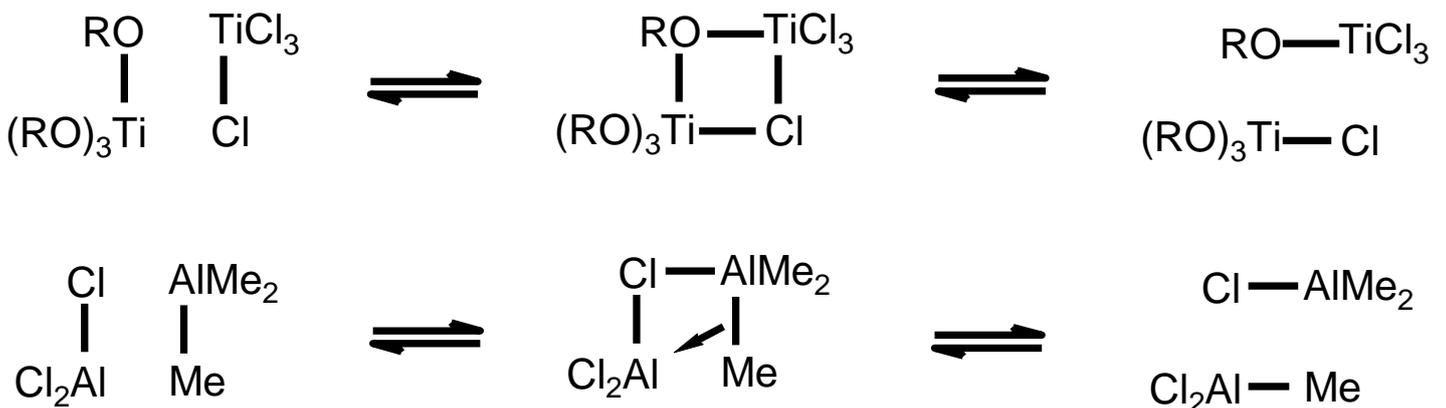
Metathese (Austausch) in π -Bindungssystemen:

π -Bindungsmetathese (schrittweise)



Metathese von σ, π -Donorliganden OR, Cl, NR_2 etc. mit Ligand-Lone-Pair an Lewis-Säuren mit metallzentriertem LUMO:

σ -Bindungsmetathese (schrittweise)



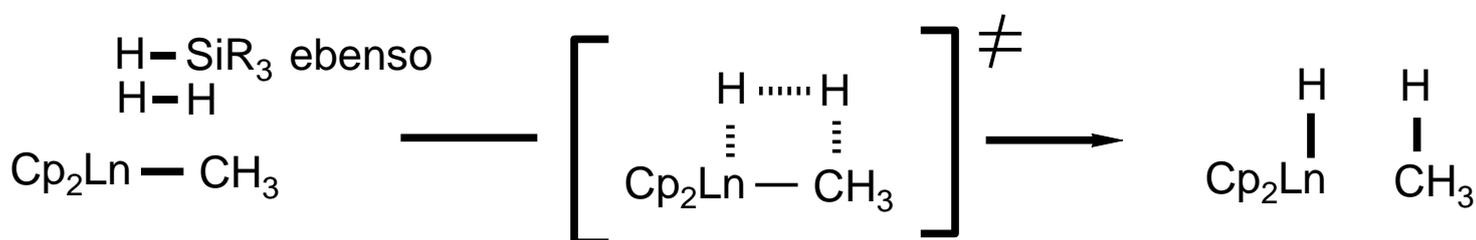
Metathese von reinen σ -Donorliganden (σ -Bindungs-metathese): Voraussetzung sind das Vorhandensein einer Elektronenmangelsituation am Metallzentrum und eine sehr polare M-C Bindung.

Während der Alkylgruppenaustausch in Aluminiumorganyle (oder mit Seltenerdmetallorganyle) wahrscheinlich über 4-Ring-Intermediate mit Mehrzentrenbindungen abläuft

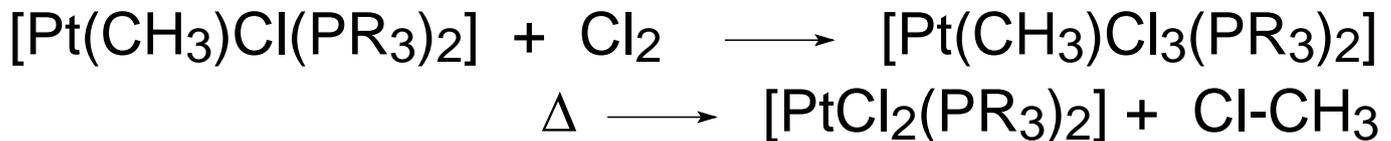


nimmt man bei der Hydrogenolyse oder Silanolyse einer Seltenerdmetall-Kohlenstoff-Bindung zugunsten der i.d.R. thermodynamisch etwas stabileren M-H Bindung durch Reaktion mit Wasserstoff oder Si-H Bindungen ein 4-Ring-Übergangszustand an:

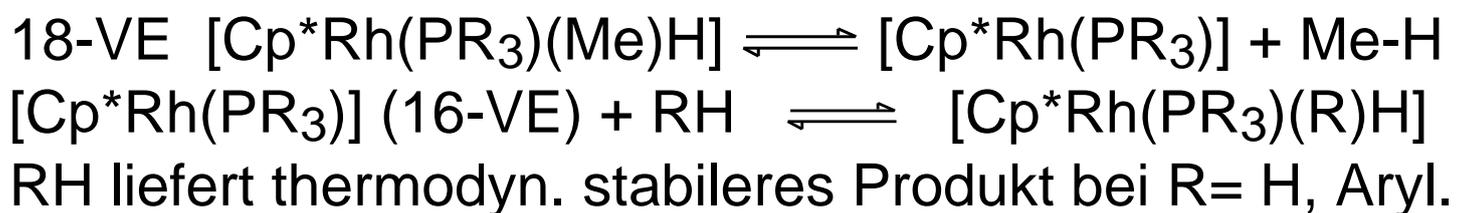
σ -Bindungsmetathese (konzertiert, I_a)



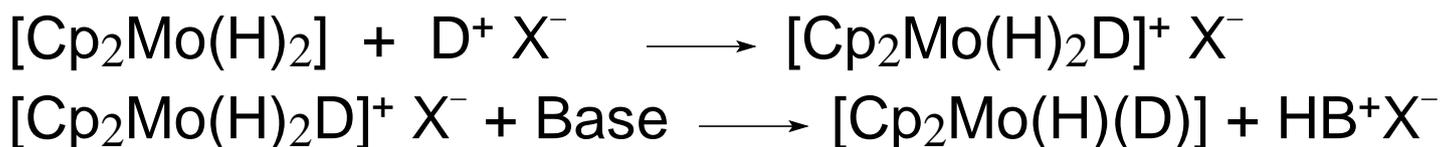
2.1.4 Ligandsubstitution durch Sequenz aus oxidativer Addition - reduktiver Eliminierung bzw. inverse Sequenz, drei Beispiele



Intermolekulare CH-Aktivierung:



Metall-Basen besitzen ein metallzentriertes HOMO ("lone pair"), das durch Protonen oder Lewis-Säuren wie BF_3 , AlMe_3 angegriffen werden kann. So wird im folgenden d^2 -Mo(+4)-Komplex formal das Elektrophil H^+ durch D^+ substituiert eingeleitet durch Protonierung des Metalls (gebunden am Mo ist H^+ dann allerdings zu H^- umgepolt, Mo im kation. ZP dann formal 6+):



2.1.5 Katalytische Ligandsubstitution **W**

A Basenkatalysierte Hydrolyse, D_{cb}

Voraussetzungen:

- acide Protonen des koordinierten Amins,
- hohe positive Ladung des Metallzentrums günstig,
- sterisch anspruchsvollere Liganden begünstigen D_{cb}

$[\text{Co}(\text{MeNH}_2)_5\text{X}]^{2+}$ reagiert mit $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ 100.000 mal schneller als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$.

Erhöhte Labilität trotz geringerer NH-Acidität und höheren sterischen Anspruchs, da Dissoziation geschwindigkeitsbestimmend ist, Abnahme des sterischen Drucks, → elektronische und sterische Stabilisierung des tby-Intermediats.

Kriterien:

Die Ladungstrennung der anionischen Abgangsgruppe im Übergangszustand der Dissoziation ist für den konjugierten Basenkomplex mit $[\text{L}_n\text{M}=\text{NHR}]$ (s.o.) leichter als für die korrespondierende Säure.

Indizien:

Messung des kinet. Isotopeneffektes / Geschwindigkeit verringert sich mit H /D-Austausch → D_{cb}

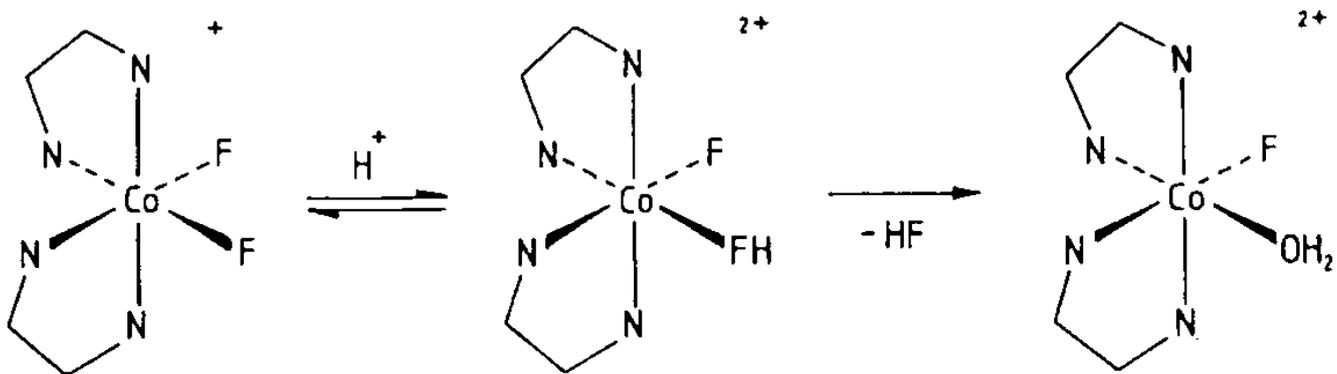
B Säurekatalysierte Hydrolyse, dissoziativ über konjugierte Säure, D_{ca}

Voraussetzungen:

-**freies Elektronenpaar od. HOMO am Fluchtliganden**

Insbesondere bei schlechten, basischen oder nucleophilen **anionischen Abgangsgruppen** wird durch elektrophilen Angriff eines freien Elektronenpaares des Liganden die Ladungstrennung im Übergangszustand zum Zwischenprodukt begünstigt. Das sich bildende Metallkation trennt sich dissoziativ leichter von einer neutralen als von einer anionischen Fluchtgruppe.

Beispiele: Säurekatalysierte Hydrolyse der Co(III)-F Bindung eines Ethylendiamin (en) Komplexes

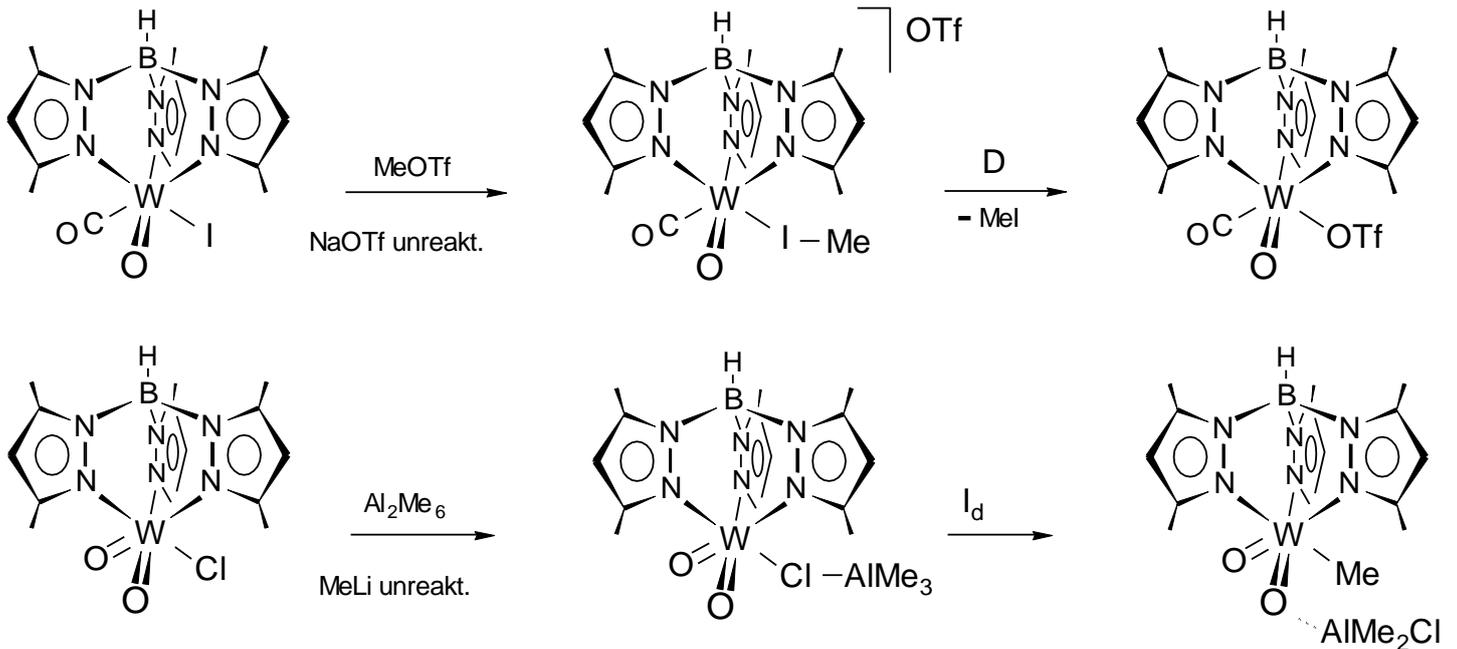


Die Option eines katalytischen D_{ca} Mechanismus bewirkt, dass anionische Liganden (F, Cl, OH, H, CH₃) unter protischen Bedingungen in Bezug auf ihre Substitution (z.B. Hydrolyse durch Wasser, Am(m)inolyse durch NH₃) kinetisch labiler als die im gebund. Zustand nicht-basischen Neutralliganden NR₃ und PR₃ sind.

Verallgemeinerung des D_{ca} Mechanismus:

Dissoziative Substitution anionischer Fluchtgruppen induziert durch Angriff eines Elektrophils:

M-X Dissoziation in Trispyrazolylborat(1-) Tripod-Komplexen wird induziert durch Bildung eines ZP aus Ligand und Elektrophil.



HgCl₂ als Elektrophil, Pt-C Bdg. als Nucleophil (HOMO):



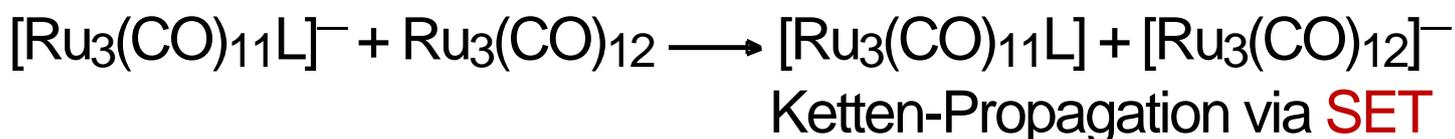
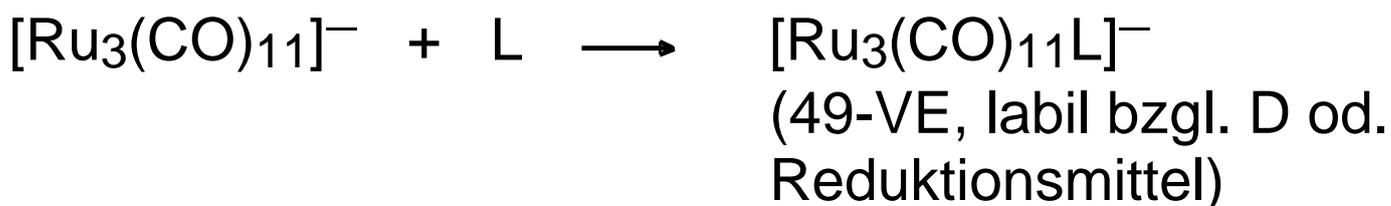
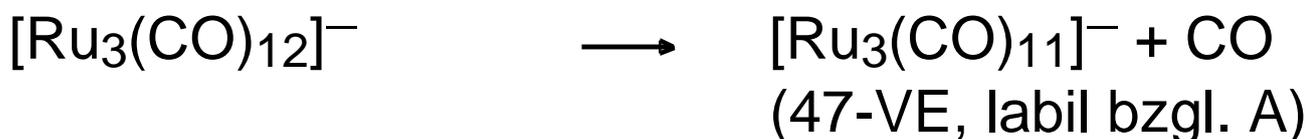
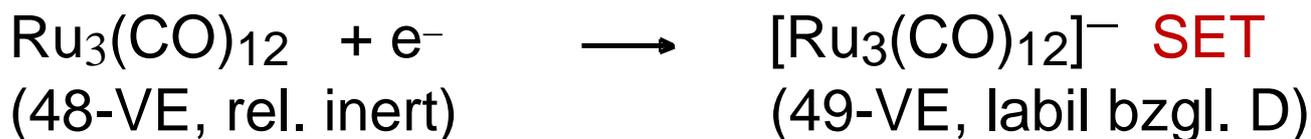
C Single-Electron-Transfer (SET)-katalysierte Substitution D_{et} W

Offenschalige Spezies, z.B.

19-VE-Spezies, dissoziieren leichter,

17-VE-Spezies assoziieren leichter als 18-VE-Spezies.

Beispiel 1: Cluster aus 3 x 16 VE Ru(CO)₄ Fragmenten

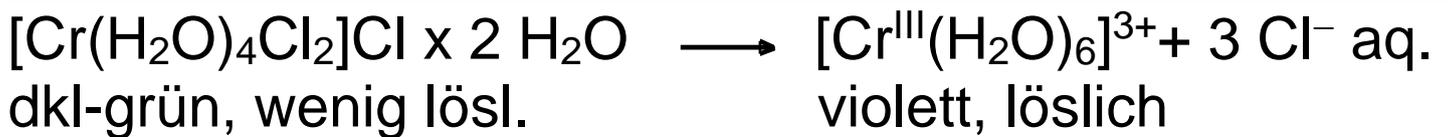
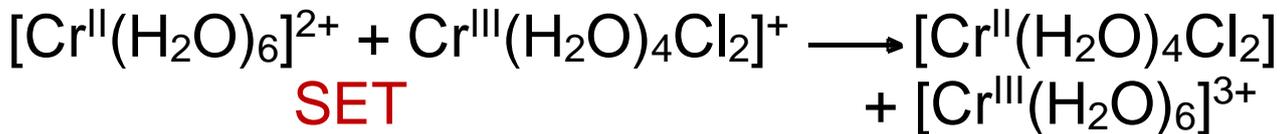
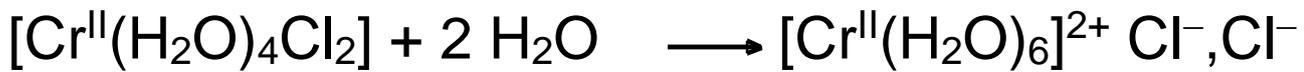
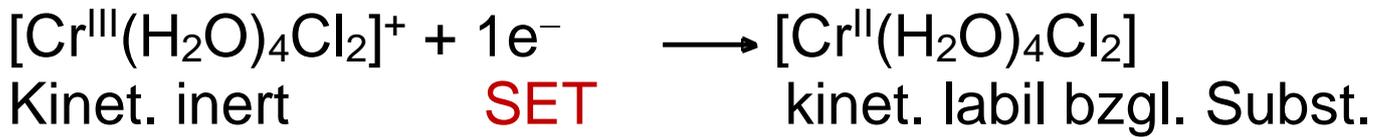


Hinweis auf D_{et} / SET-Mechanismus, z.B. bei L = PR₃:
Zugabe von Elektronen / Tropfen Na-Ketyl Na[Ph₂CO]
(blau) führt zur Erhöhung der RG um Faktor >10.000.

Beispiel 2:

Die Handelsform Chromtrichlorid-Hexahydrat
[Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl x 2 H₂O sind dkl-grüne Kristalle,
weitgehend wasserunlöslich. In Gegenwart katalyt.
Mengen Zn-Staub oder eines Eisennagels lösen sich
die Kristalle dagegen rasch in Wasser zu einer
violetten Lösung.

Erklärung: SET löst Hydrolyse + Hydratation aus.



Ähnliche Beispiele: Ligand-Substitutionen an

{hochgeladenen, KZ 6, low-spin} =

kinet. inerten $\text{M}^{\text{n}+}$ + **ET** \longrightarrow labilen Metallzentr. $\text{M}^{(\text{n}-\text{x})+}$

Co^{3+} **ET** \longrightarrow Co^{2+} (d^7 ls J-T. od. d^7 hs)

Pt^{4+} **ET** \longrightarrow Pt^{2+} (quadr. planar)

Rh^{3+} , Ir^{3+} **ET** \longrightarrow Rh^{1+} , Ir^{1+} (quadr. planar)

Fe^{3+} , Ru^{3+} , Os^{3+} **ET** \longrightarrow Fe, Ru, Os^{2+} , Fe, Ru, Os^+

z.B. Co^{2+} , Pt^{2+} katalysiert Ligandsubst. an Co^{3+} , Pt^{4+}

Beispiel 3:

Bei Reaktionen elektronenreicher Nucleophile insbes. mit **sterisch abgeschirmten** und **elektronenarmen** Metallzentren (z.B. d^0 -Konfiguration) konkurrieren i.d.R. Redoxreaktionen (**Elektronentransfer**) mit der Ligandsubstitution (**Nucleophiltransfer**):

Prinzip:

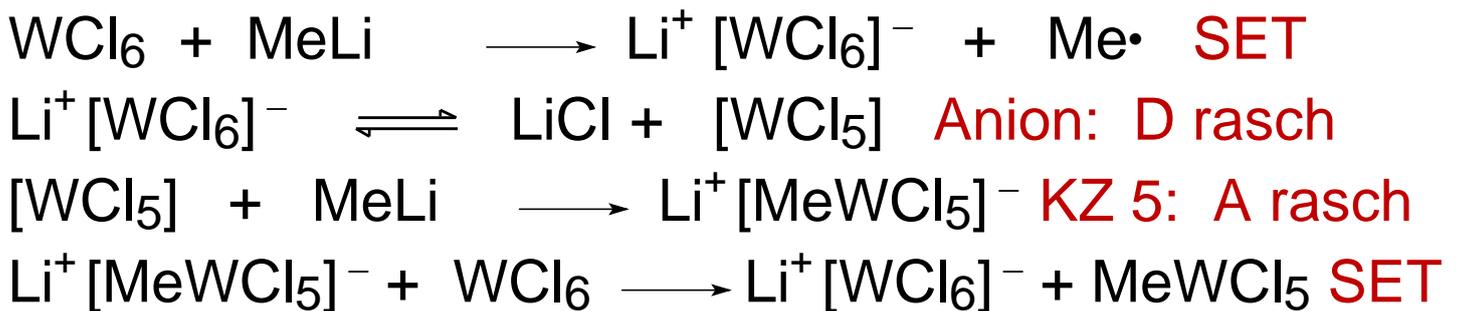
Rascher SET löst Wechsel von A zu D Mechanismus aus

A-Mechanismus: zu einfach um wahr zu sein



Statt dessen

SET-D-Mechanismus (Radikalkettenreaktion):



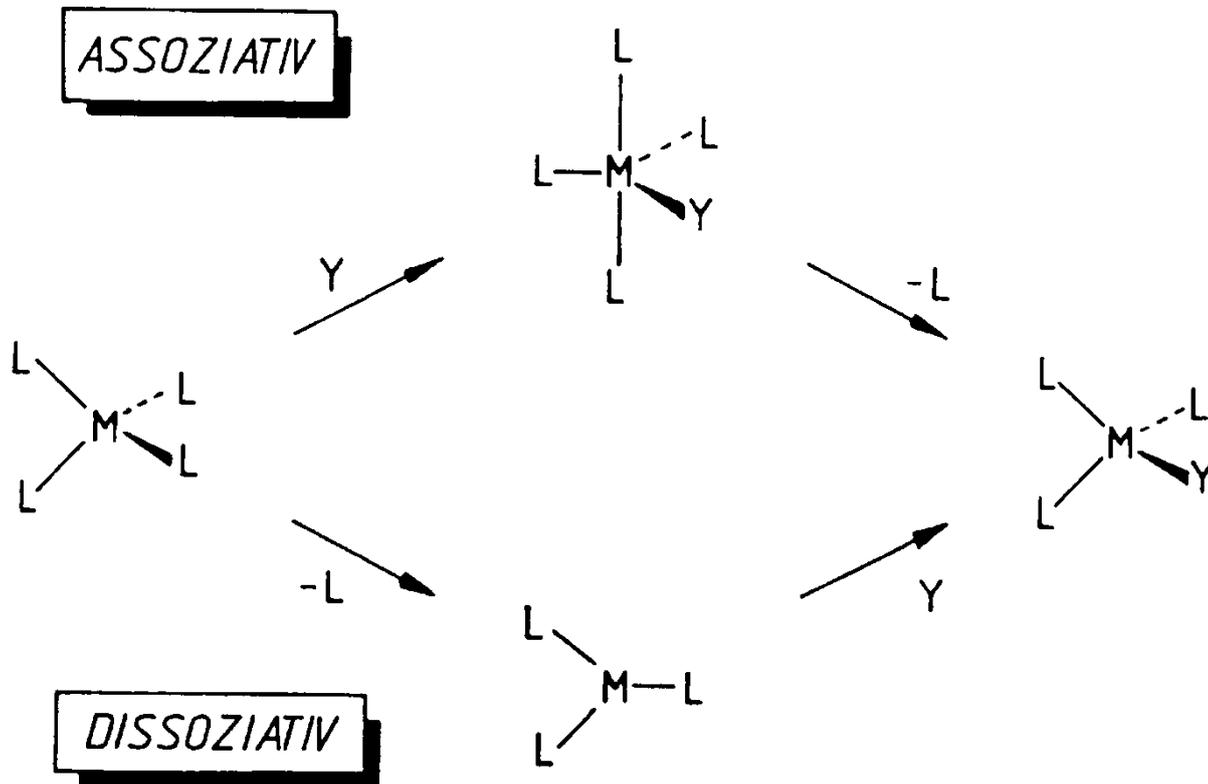
2.1.6 Aspekte der Stereoselektivität der Ligandsubstitution, Isomerisierungen, Pseudorotation, kinetischer *trans*-Effekt

Stereochemische Umwandlungen der Konfiguration von Komplexen verlaufen....

- **schrittweise** über assoziative oder dissoziative Mechanismen, d.h. durch Änderung der KZ, Bindungsbruch oder
- **konzertiert ohne Bindungsbruch** durch sogenannte **Pseudorotation**

KZ 4 tetraedrisch

Tetraedrische Komplexe mit metallzentrierter Chiralität $[ML^1L^2L^3L^4]^{m+}$ sind nur in Ausnahmefällen konfiguratativ stabil. Es existieren viele Wege der Racemisierung bzw. Inversion der Konfiguration:



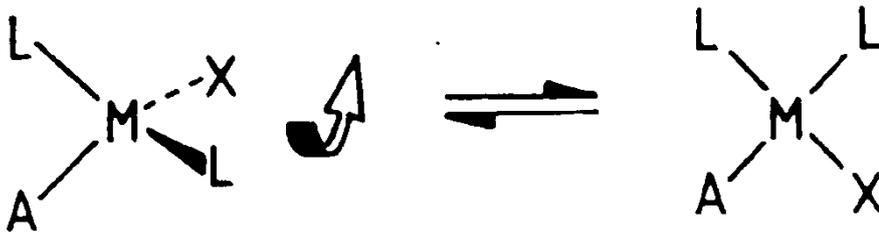
Einfluss von d-Elektronenkonfiguration und VE-Zahl:
 d^{10} Komplexe mit 18-VE

$Ni(CO)_4$, $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$, $Ni\{P(OEt)_3\}_4$ bzw.

$Cu(X)L_3$, ZnX_2L_2 reagieren i.d.R. dissoziativ über KZ 3 (trig. planar), da t_2 -Orbitale gemäß LF-T / antibindende MO gemäß MO-T gefüllt sind. Assoziation an KZ 3 führt zu Racemisierung.

$d^8 NiBr(Cl)(PPh_3)(PMe_3)$ (16-VE) würde mit hoher Wahrscheinlichkeit über Pseudorotation racemisieren, da der quadr.-planare ÜZ für die 3d-Metalle bei

schwachem Ligandenfeld nur wenig instabiler ist als die tetraedr. Konfiguration.



d^7 $[\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (15-VE) oder d^5 $[\text{FeBr}_4]^-$ (13-VE) reagieren assoziativ zu ZP mit KZ 5. Grund: niedrige VE + niedrige KZ, wobei der destabilisierende Effekt der hohen d-Elektronenkonfiguration s.o. (hoher Besetzungsgrad des t_2 -Satzes) fehlt.

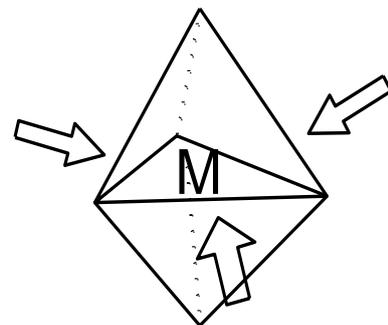
KZ 5 trig.-bipyramidal

D-Mechanismen:

Komplex-Spezies oder Assoziate der KZ 5 sind stereochemisch sehr labil. Der Dissoziationsschritt kann aus axialer oder equatorialer Position erfolgen.

A-Mechanismen:

Die Assoziation an Komplexe der KZ 5 erfolgt über die drei Angriffs-richtungen in der Äquatorebene

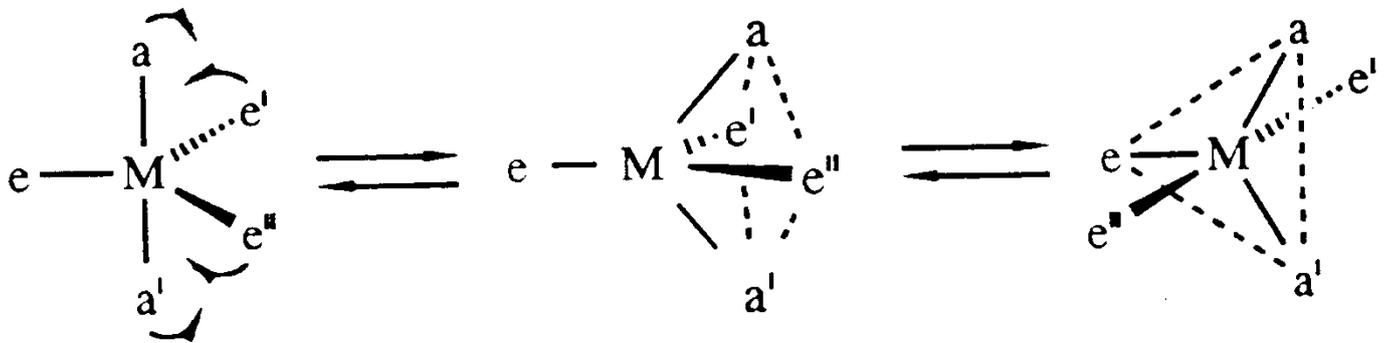


Pseudorotation (konzertiert):

Axiale (a) wie equatoriale (e) Positionen können zudem über Berry- oder Turnstyle-Pseudorotation in einem Gleichgewicht niedriger Energiebarriere austauschen, d.h. Positionen wechseln.

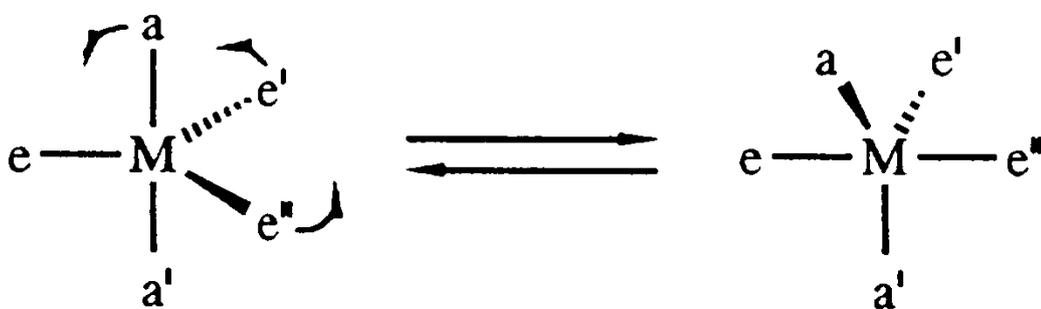
A Berry-Pseudorotation: **W**

Festhalten eines Liganden e: dann konzertiert über einen quadratisch-pyramidalen ÜZ



B Turnstyle-Rotation:

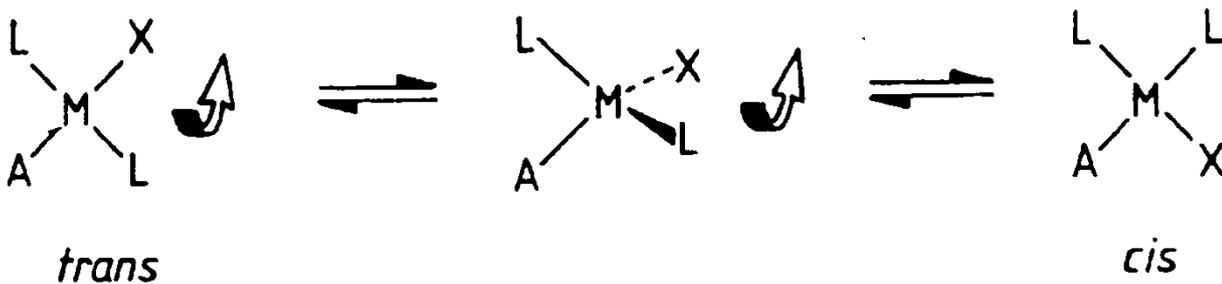
Festhalten zweier Liganden e + a', dann konzertierter left- or right-turn der drei anderen. ÜZ energetisch etwas anspruchsvoller als Berry-PR.



KZ 4 quadrat.-planar

Quadr.-planare Komplexe existieren in Form verschiedener Diastereomere, im einfachsten Fall, einem *cis*- und *trans*-Diastereomer.

Die wenigen quadr.-planaren Komplexe der 3d-Metalle (mit starkem Ligandenfeld, z.B. $L_2Ni(X)A$ mit $X = CN$, $L = PPh_3$) können über eine **Pseudorotation** isomerisieren, da die tetraedr. Konfiguration energetisch nur wenig über der quadr.-planaren liegt:



Häufig besitzen derartige d^8 -Nickel(II)-Phosphin-Komplexe gar einen Grundzustand, der zwischen quadr.-planarer und tetraedr. Konfiguration liegt (XRD-Strukturanalyse).

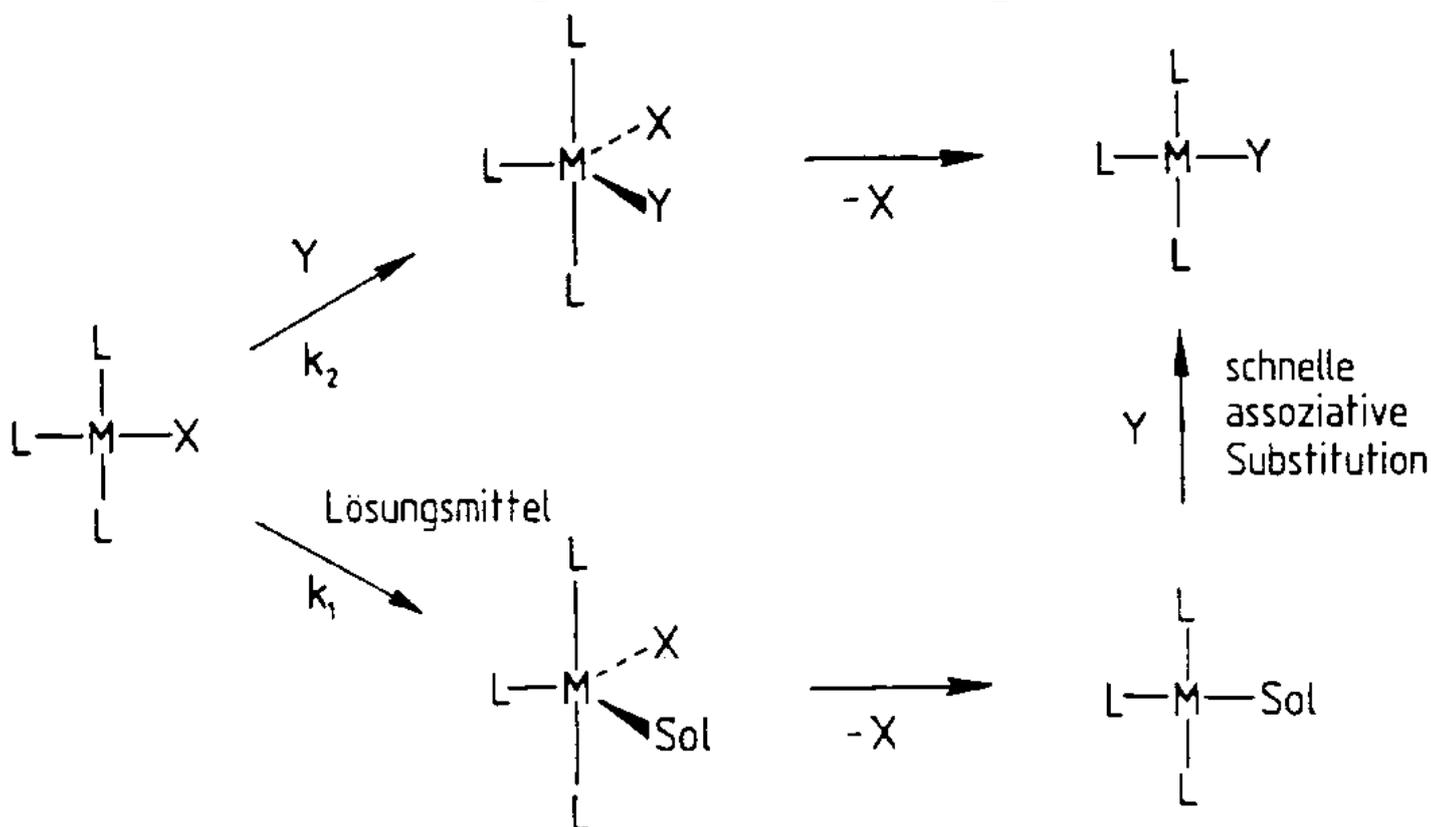
Konfigurativ stabil sind hingegen die d^8 -Komplexe der 4d und 5d-Metalle

Assoziative Mechanismen A , I_a dominieren:

Nucleophil nähert sich dem Metallzentrum entlang der Achse senkrecht zu der Ebene der Liganden über qpy ÜZ und Bildung einer trigonalen Bipyramide (ZP), die

das Nucleofug X und das Nucleophil Y in der Äquatorialebene enthält.

Häufig übernimmt das in hoher Konzentration vorliegende koordinierende Lösungsmittel (Sol = H₂O, MeCN, dmsO) die Rolle der Stabilisierung des tby-ZP, bzw. der Labilisierung der M-X Bindung.



Assoziative Mechanismen werden durch sterisch anspruchsvolle Liganden inhibiert (dissoziative dagegen gefördert). So reagiert $[\text{Pt}(\text{Et}_5\text{dien})\text{Cl}]^+$ assoziativ um den Faktor 10^5 mal langsamer mit Wasser ab als $[\text{Pt}(\text{H}_5\text{dien})\text{Cl}]^+$ (dien = N-substituiertes Ethylentriamin $\text{R}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NR}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NR}_2$, $\text{R} = \text{Et}, \text{H}$).

Dieser Effekt wird bei hohem pH verstärkt, da der NH-funktionelle Ligand alternativ über einen D_{cb} Mechanismus den Dissoziationsschritt zu einem Intermediat der KZ 3 fördern kann. In der Regel sind

dissoziative Mechanismen an quadr.-planaren Komplexen jedoch auf die Chemie in nicht-koord. Lösungsmitteln beschränkt.

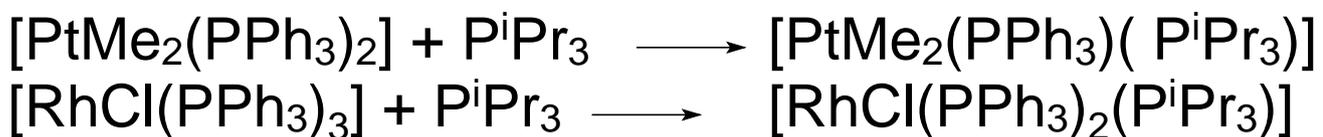
Es gilt: Besitzt das d^8 -Metallzentrum bereits ein Set an sterisch anspruchsvollen, starken σ, π -Donorliganden, so können gute Fluchtgruppen auf dissoziativem Wege austreten, wobei ein **kurzlebiges, isomerisierbares T-förmiges 14-VE-Intermediat** stabilisiert wird.

Beispiele:

Lewis-Sre.-katalysierte Dissoziation / Isomerisierung:



D- / I_d -Mechanismus:



Die Substitutionsgeschwindigkeit (A, I_a)

an quadr.-planaren d^8 -Metallzentren hängt ab:

• vom **Zentralatom** (LF-Aktivierungsenergie, s.u.)

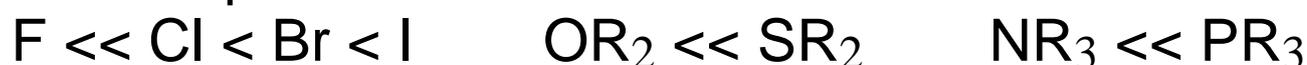


Geschwindigkeiten

Ausnutzung im Cytostaticum "Cisplatin" $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
(inhibiert DNA-Replikation d. Koord. der Nucleobasen)

- von der **Polarisierbarkeit** (Weichheit) der eintretenden Gruppe:

Es gilt am weichen Pt^{2+} Zentrum eine ganz andere, z.T. inverse Nucleophilie-Skala als am harten sp^3 -Kohlenstoffzentrum:



- vom **M-L-Kovalenzanteil** der austretenden Gruppe:

Geschwindigkeit der Subst. nimmt ab
 $\text{OH}_2 > \text{Cl} > \text{I} > \text{N}_3 > \text{SCN} > \text{NO}_2 > \text{CN}$

- vom **kinetischen *trans*-Effekt: W**

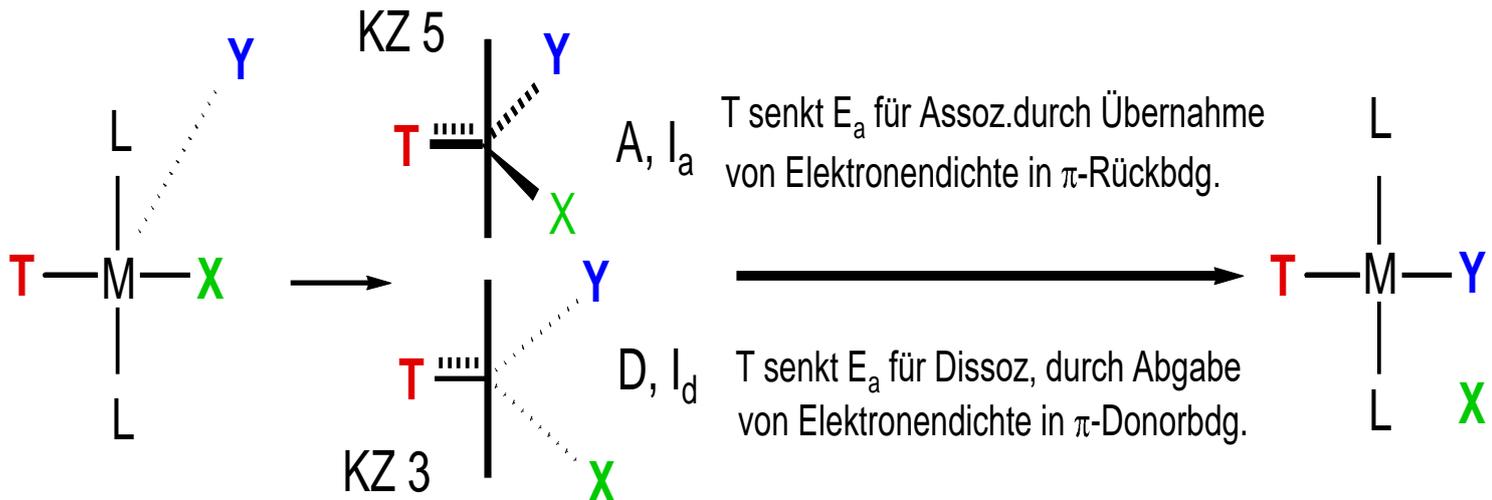
Elektronischer Effekt eines nicht reagierenden, ***trans*-dirigierenden Liganden „T“** auf die **Austauschgeschwindigkeit** des dazu *trans*-ständigen Liganden. Beobachtet bevorzugt in quadr.-planaren (und oktaedr.) Komplexen. Zunahme der Wirkung des *trans*-Effektes: $\text{Pt(II)} > \text{Pd(II)} > \text{Ni(II)}$

Erklärung des kinetischen *trans*-Effektes von T: Stabilisierung des Übergangszustandes

T muss sich nicht länger die σ, π -Bindungsanteile mit den exakt *trans*-ständigen Liganden teilen, wenn eine

quadratisch-planare Anordnung in eine tby-artige (bei A/ I_a) bzw. T-förmige (bei D/ I_d) übergeht.

Die Verstärkung der M-T-Bindung im ÜZ kompensiert einen Teil der aufzubringenden Aktivierungsenergie für die Bindungsverlängerung zum Nucleofug X):



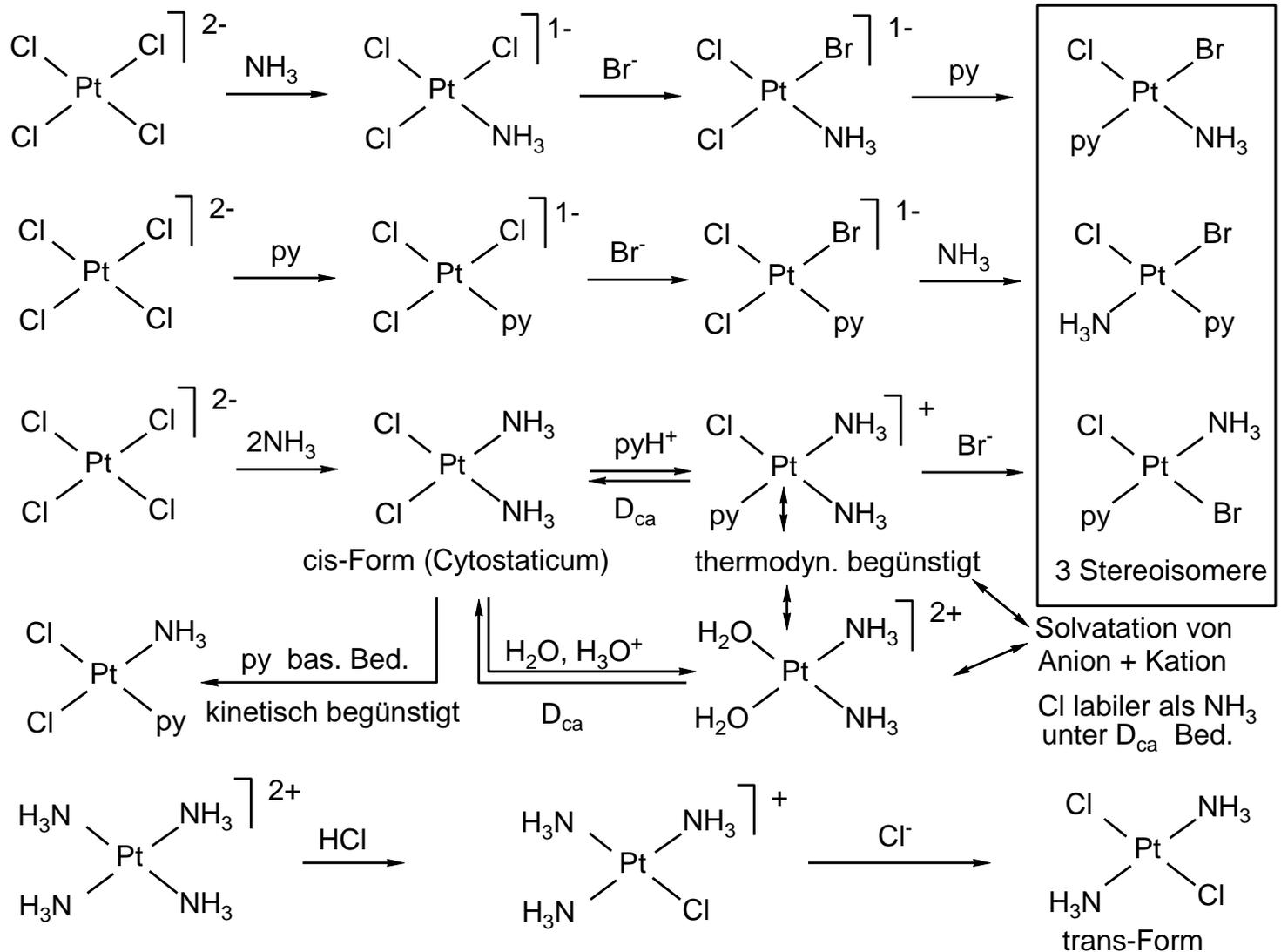
Aus σ - und π -Bindungseffekten ergibt sich die folgende Reihe *trans*-dirigierender Liganden, geordnet nach **Zunahme des (kinetischen) trans-Effektes**:

$F, H_2O, OH < NH_3 \leq py < Cl < Br < I, SCN, NO_2^-,$
 $S=C(NH_2)_2, Ph < SO_3^{2-} < PR_3, AsR_3, SR_2, CH_3 < H <$
 $NO, C_2H_4 \leq CO \leq CN$

Ausnutzung des *trans*-Effektes bei der stereoselektiven Synthese geometrisch-isomerer quadr.-planarer Komplexe unter kinetischer Kontrolle (bei reversiblen

Reaktionen und D_{ca} Katalyse gibt es allerdings Abweichungen vom kinet. vorgezeichneten Weg).

Stereoselektive Synthese quadr.-planarer Pt-Komplexe



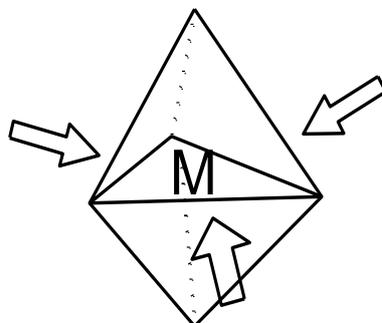
Zur Anwendung kommt T-Sequenz: $NH_3 \leq py < Cl < Br$

KZ 6 oktaedrisch

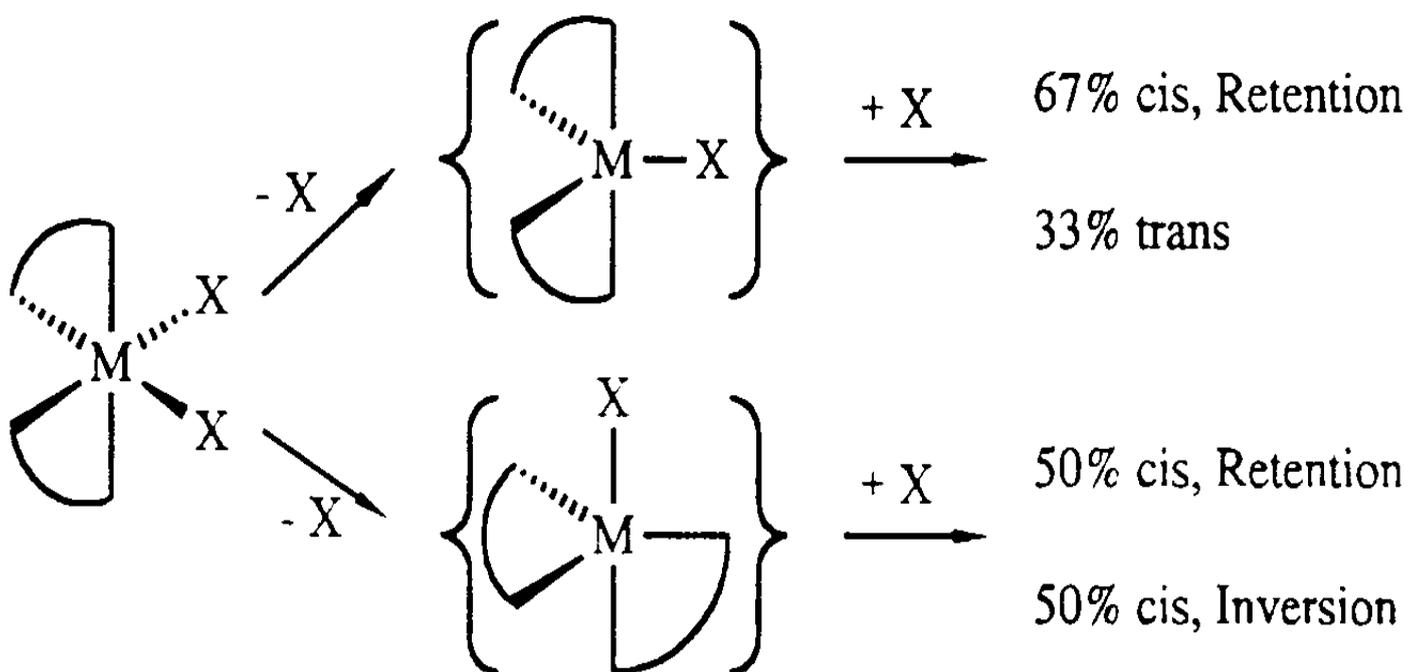
Oktaedrische Komplexe sind in der Regel konfigurativ stabiler als solche mit KZ 4 bzw. 5, insbesondere wenn die Zahl möglicher **Isomerisierungswege** durch **Chelatliganden exakt vorgegebenen Bisswinkels** und mit **rigidem Rückgrat** stark **eingeschränkt** wird.

Zwei Chelatliganden reichen häufig nicht aus, um eine Racemisierung auf dissoziativem Weg zu verhindern, sie verhindern allenfalls eine Berry-Pseudorotation des ZP mit KZ 5.

Die Pfeile zeigen die Angriffsrichtung in der Äquatorebene des Intermediates aus D



Daraus ergeben sich statistisch je nach Orientierung der beiden Chelatliganden (eq/eq od. eq/ax) unterschiedliche **Isomerisierungspfade** für das Λ -Enantiomer

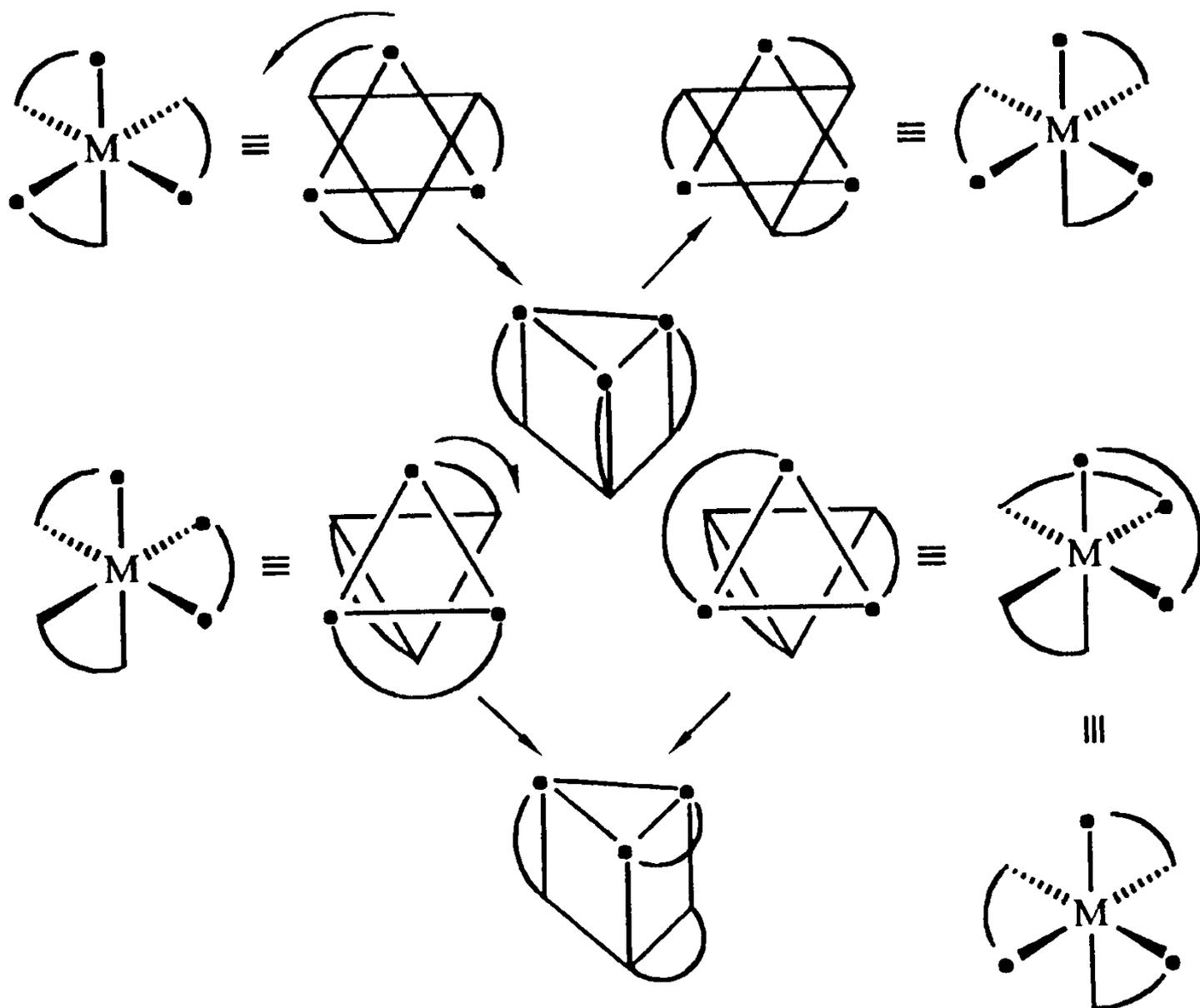


Stereoselektive Substitutionen sind jedoch nach streng konzertierten Interchange-Mechanismen möglich, z.B. wenn Subst. von X durch Y nur ein Diastereomer liefert.

Darüber hinaus existieren für oktaedrische Tris-Chelatkomplexe zwei konzertierte Racemisierungswege der Pseudorotation:

A Bailar-Twist: trigonale Verdrillung um echte C_3 -Achse

W

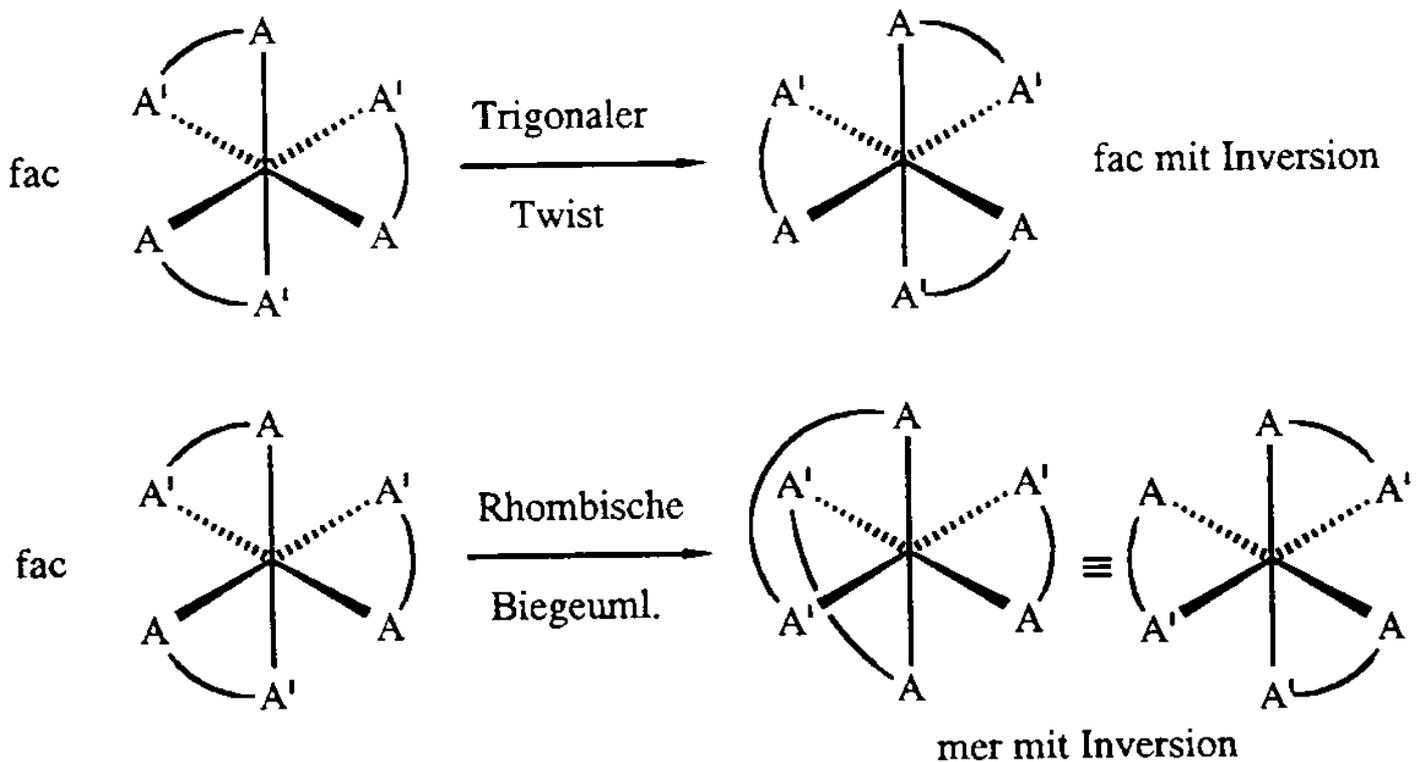


B Ray-Dutt-Twist: rhombische Verdr. um pseudo- C_3 -A.

Im Falle **symmetrischer A-A Liganden** entstehen aus dem Λ -Enantiomer (links) das Δ -Enantiomer (rechts)

Im Falle **unsymmetrischer A-A' Chelatliganden** bleibt beim trigonalen Twist bei der Inversion die *fac*-Anordnung erhalten, während beim rhombischen Twist aus *fac*- ein *mer*-Diastereomer entsteht.

Festhalten v. A,A,A, Synchron-Verdrillung von A',A',A'.



Festhalten v. A-A',A, Synchron-Verdrillung von A',A'-A.

2.2 Thermodynamische Stabilität / Instabilität versus kinetische Inertheit / Labilität von Komplexen

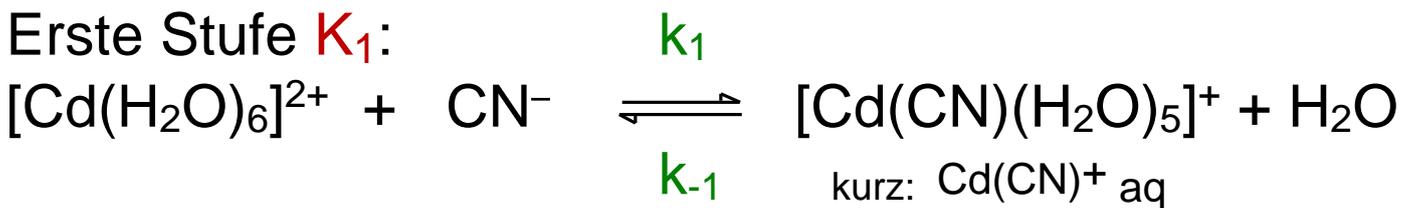
2.2.1 Gleichgewichte der Ligandsubstitution, Stabilitätstrends, Chelateffekt, HSAB Prinzip, Irving-Williams-Reihe, *trans*-Einfluss **W**

Die Komplex-Bildungskonstante (Stabilitätskonstante) beschreibt das Gleichgewicht der Verdrängung eines oder mehrere Liganden durch andere Liganden.

Beispiel:

Die Bildung eines Tetracyanido-Cadmiumkomplexes in Wasser ist ein n-Stufen-Prozess ($n = 4$), charakterisiert durch vier Stufenstabilitätskonstanten K_{1-4} . **W**

Erste Stufe K_1 :

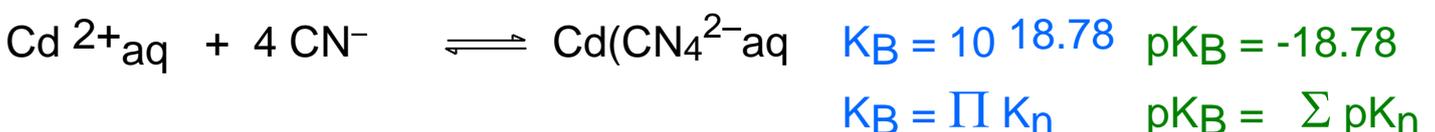
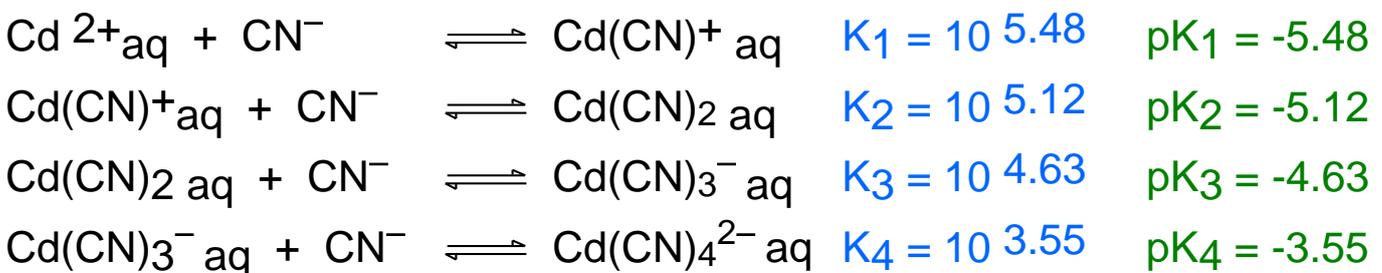


$$K_1 = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5]^+}{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot [\text{CN}^-]} = k_1 / k_{-1} = 10^{5.48} \text{ l/mol}$$

$\text{p}K_1 = -5.48$

k_1 groß:	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	kinetisch labil gegenüber CN^-
k_1 klein:	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	kinetisch inert gegenüber CN^-
K_1 groß:	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	thermodyn. instabil, $\text{p}K_1 < 0$
K_1 klein:	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	thermodyn. stabil, $\text{p}K_1 > 0$

Thermodynamische Stabilität der Stufen bei 25°C (vereinfachte Darst.):



$$K_B = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]_{\text{aq}}}{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{aq}} \cdot [\text{CN}^-]^4} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \prod K_n = 10^{-\sum pK_n}$$

Die stetige Abnahme der Stufenkonstanten $K_1 > K_2 > K_3 > K_4$ ist in gekoppelten Glgew. die Regel, da die statistische Wahrscheinlichkeit eines reaktiven Stoßes mit der Anzahl noch zu substituierender Aqualiganden und auch die Affinität der Lewis-Säure gegenüber Cyanid mit zunehmenden Substitutionsgrad abnimmt. Ausnahme bei spin-crossover:
 $K_2 \text{ hs } [\text{Fe}(\text{bipy})_2]^{2+} < K_3 \text{ ls } [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$

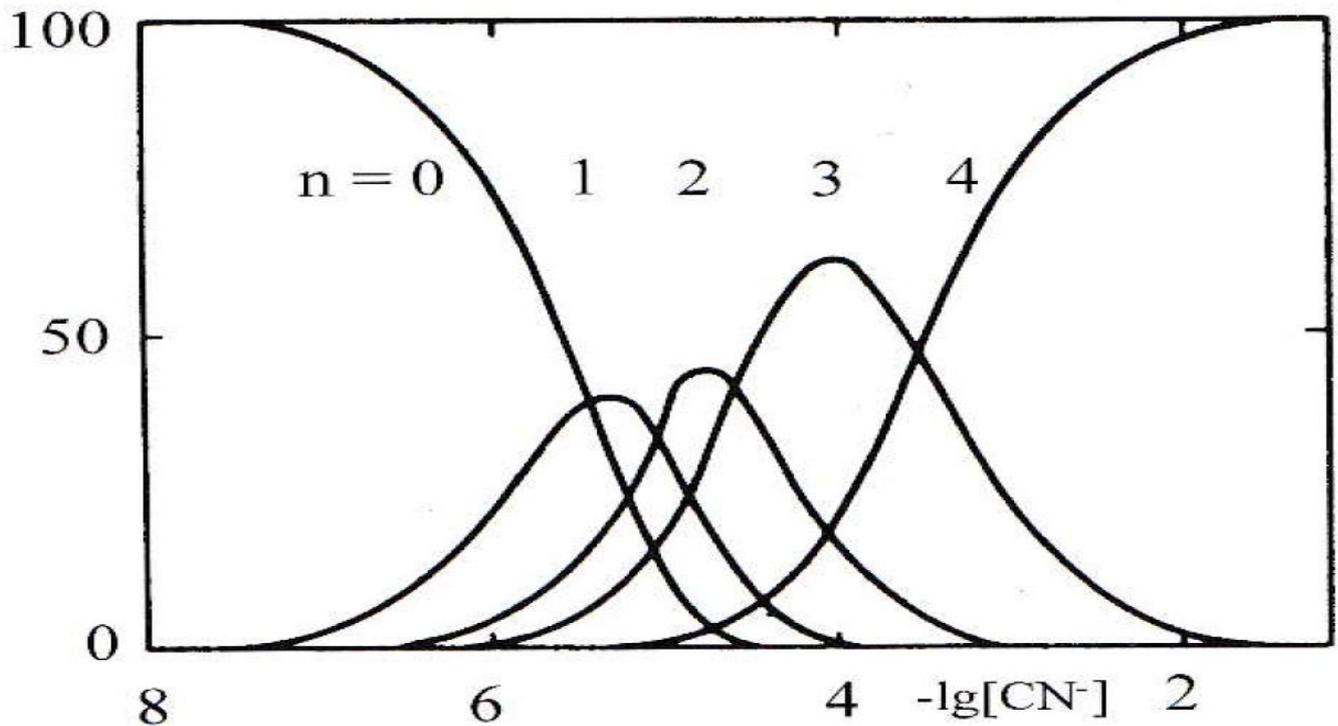
Komplex-Bildungskonstante K_B (Stabilitätskonst.)

Komplex-Dissoziationskonstante K_D (Zerfallskonst.)

$$K_B = K_D^{-1} \quad pK_B = -\lg K_B \quad K_B = 10^{-pK_B}$$

Je größer K_B und je negativer pK_B , desto thermodynamisch stabiler der Komplex

Aus den Stufenstabilitätskonstanten K_1 bis K_4 ($n=1-4$) lässt sich die prozentuale Verteilungskurve für die im Glgew. stehenden Cd-Komplexspezies in Abhängigkeit von der Cyanidkonzentration bei pH 7 berechnen:



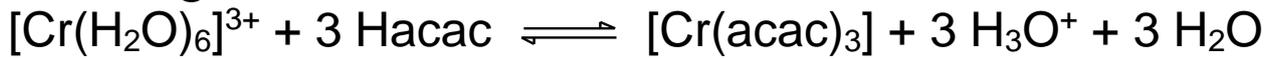
pH-Abhängigkeit von Komplexbildungsgleichgewichten

Viele organische Liganden und alle anionischen Liganden sind protonierbar. Daher ist verständlich, dass gerade bei Liganden mit einer hohen Protonenaffinität (Gasphase) bzw. Basizität (Lösung) die M-L dative Bindung des Elektronenpaares der Ligand-Lewis-Base mit der L-Protonierung konkurriert.

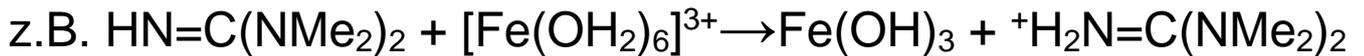
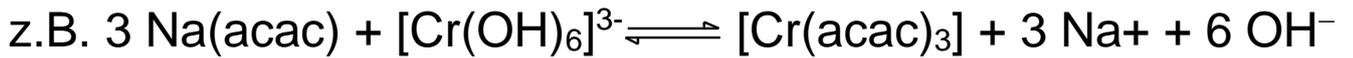
Kurzum: W

- H^+ und M^{n+} stehen im Wettbewerb um Ligand lone-pair.
- Das Ligand-Protolyse- und Komplexbildungsgleichgewicht sind über den pH gekoppelt.
- Starke $c(\text{H}^+)$ Erhöhung führt zu Dekomplexierung nahezu eines jeden Komplexes und Bildung von LH^+ und $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$
- Protische Liganden HX von Anionen X setzen sich durch Wegpuffern von H^+ im Basischen oder

Verwendung von Salzen NaX im Komplex-Gleichgewicht durch:



- Zu starke **Erhöhung von $c(\text{OH}^-)$** kann ebenfalls zur **Dekomplexierung** und Bildung, sogar Ausfällung von Metallhydroxid-Spezies führen:



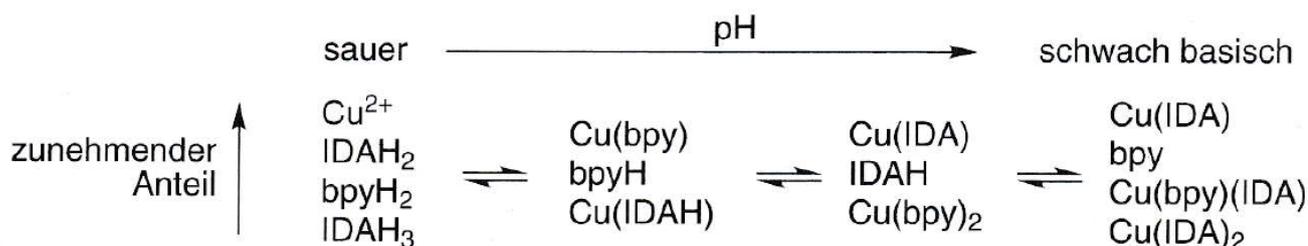
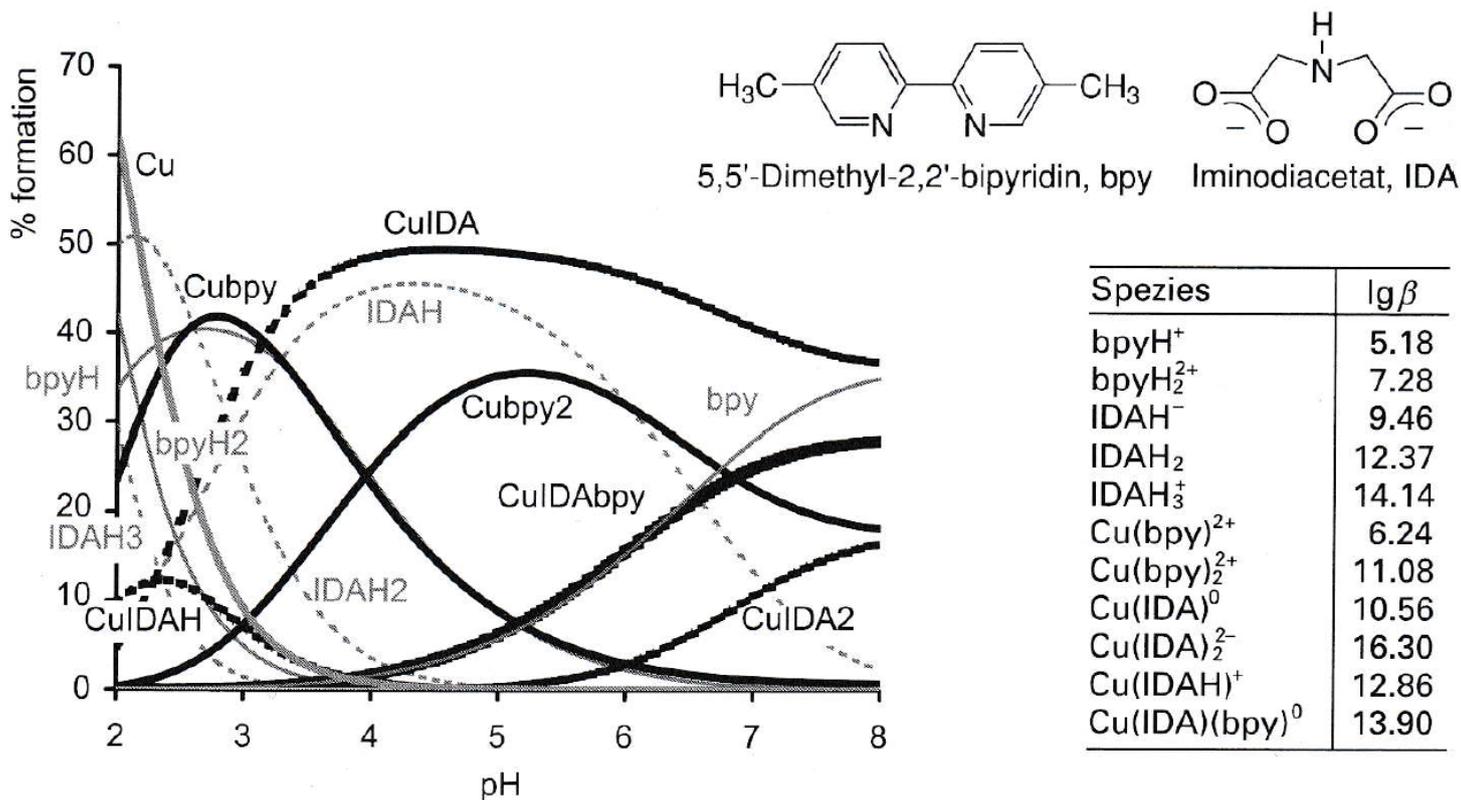
Die Verteilung der verschiedenen Spezies im Glgew. wird über **potentiometrische Titrationsen** (d.h. pH-Messung bei kontinuierlicher Zugabe von Base zur Metall-Ligand-Pufferlösung) ermittelt.

Beispiel:

1:1:1 Mischung von bpy, IDA-H₂ / IDA, Cu(NO₃)₂

$\lg\beta$ entspricht den individuellen

Stabilitäts/Protolysekonstanten $K = 10 \exp(\lg\beta)$



Stabilitätstrends bei Komplexen

A Chelateffekt W

Komplexe mit mehrzähligen Chelatliganden sind thermodynamisch stabiler (ΔG , K_B) als vergleichbare Komplexe mit einzähligen Liganden, wobei gilt:

$\Delta G = -RT \ln K_B$ (K_B muß dimensionslos sein \rightarrow Verwendung von Molenbrüchen statt Aktivitäten)

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ bzw. $K_B = \exp(-\Delta G / RT)$

Beispiel:

A: monodentates Amin

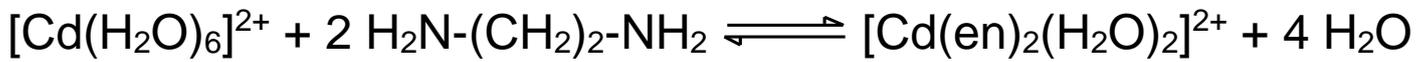


Translationsfreiheitsgrade

von 5 Teilchen vs. 5 Teilchen

$$\rightarrow K_B \text{ aq} = 3.3 \times 10^6 \text{ l}^4 / \text{mol}^4$$

B: bidentates Chelatamin "en"



Translationsfreiheitsgrade

von 3 Teilchen vs. 5 Teilchen

$$\rightarrow K_B \text{ aq} = 4.0 \times 10^{10} \text{ l}^2 / \text{mol}^2$$

Komplex ca. 4 Größenordnungen thermodyn. stabiler

	$\lg K_B$ mol/l	$\lg K_B$ mol/ Σ mol	ΔH_B kJ/mol	ΔS_B J/K mol	$T\Delta S_B$ kJ/mol	ΔG_B kJ/mol
A	6.55	13.53	-57.3	-67.3	-19.9	-37.4
B	10.62	14.11	-56.5	+14.1	+4.2	-60.0

Thermodynamische Erklärung des Chelateffektes:

Die Bindungsenthalpien der M-N-Bindung sind im **Fall A** und **Fall B** nahezu gleich. Daher sind die Reaktionsenthalpien ΔH nahezu gleich. Der **enthalpische Beitrag** $\Delta(\Delta H)$ zum Chelateffekt ΔG_B ist vernachlässigbar, nicht dagegen der **entropische Beitrag** $\Delta(\Delta S)$:

Da im **Fall B** die Zahl translatorisch beweglicher Teilchen zunimmt, steigt der Grad der Unordnung, die Entropie wird positiv \rightarrow der Energieterm $\{-T\Delta S\}$ trägt zur Absenkung der freien Reaktionsenthalpie ΔG um 22.6 kJ/mol bei, was einer Stabilisierung des Komplexes um den Faktor 10^4 (!!) bedeutet: $\Delta G \sim -\ln K$

Faustregel: $\Delta(\Delta S) \cong n \times 25-30 \text{ J} / \text{K mol}$

für n Chelatringe, wobei jeder Chelatring bei 300 K ca. 10-15 kJ / mol zu ΔG beiträgt.

Der **Chelateffekt ist ein Entropie-Effekt**, wobei neben Entropieänderungen infolge translatorischer Freiheitsgrade auch Änderungen rotatorischer Freiheitsgrade und Solvationsfernordnungen berücksichtigt werden müssen !

Die Betrachtung von $\lg K_B$ unter Verwendung von Molenbrüchen zeigt, dass der **Chelateffekt insbesondere in hochverdünnten Lösungen groß** ist (Konzentration des freigesetzten Solvenliganden gering im Vergleich zur Summe aller Solvensmoleküle).

Kinetische Erklärung des Chelateffektes:

Besetzung der ersten Koordinationsstelle:

$L'_nM \leftarrow L$ versus $L'_nM \leftarrow L^{\wedge}L$:

Bei gleicher Konzentration von L und $L^{\wedge}L$ ist die Wahrscheinlichkeit für einen reaktiven Stoß mit dem Koordinationszentrum konzentrationsabhängig und für L bzw. $L^{\wedge}L$ nahezu gleich groß.

Besetzung der zweiten Koordinationsstelle:

Die effektive Konzentration des zweiten Donorzentrums von $L^{\wedge}L$ am Komplexzentrum ist infolge der Verknüpfung mit dem Erstdonor höher als die Konzentration bei ungehinderter translatorischer Bewegungsfreiheit (**Stoßtheorie**). Die Geschwindigkeit

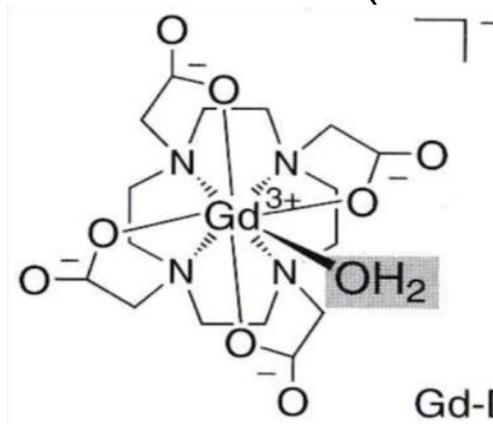
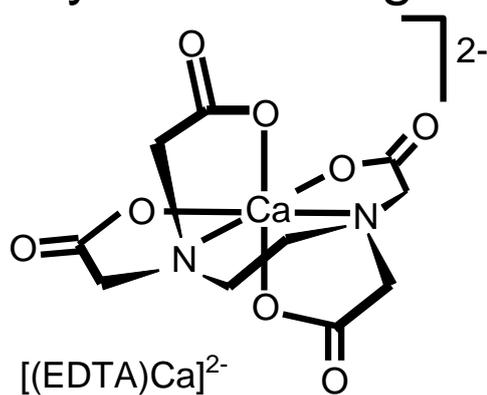
der Substitution ist folglich höher als bei einem in der Lösung frei beweglichen zweiten Liganden L, die Aktivierungsenergie für $L^{\wedge}L$ Abspaltung höher: $E_a \sim -\ln k$

Die Größe des Chelateffektes hängt ab

- von der elektronischen Struktur des Zentralions (hs,ls, J.-Teller)
- vom „**Biss**“ des Liganden (Abstand der Donoratome bei spannungsfreier Ausrichtung der freien Elektronenpaare auf das Zentralatom).
- von der Ladung
- von der Zähigkeit
- vom räumlichen Bau und der konformativen Beweglichkeit der Liganden (makrocyclischer Effekt).

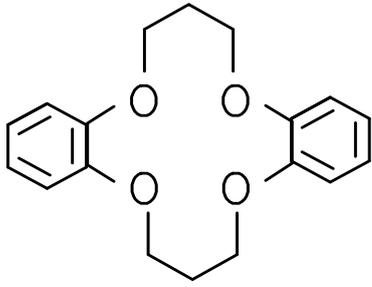
Beispiele für prominente Chelatliganden:

Polyamino-essigsäuren /-acetate (**Komplexone**)

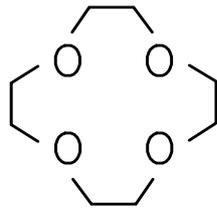


Gd-DOTA MRT-Kontrast

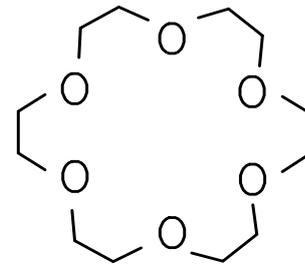
Nobelpreis: Kronenether- (Pederson) und Kryptand-Komplexe (Lehn)



Dibenzo-14-C-4

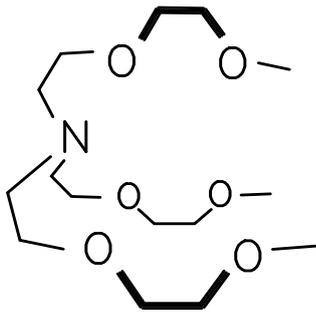


12-C-4

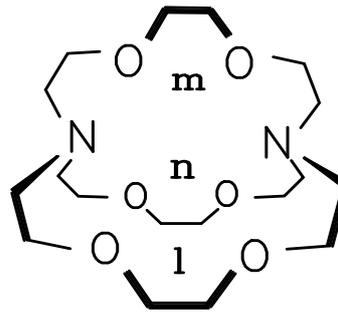


18-C-6

Krone C(rown)



Podant (hier tripodal)



Kryptand [m,n,l] = [2,2,2]

Übersicht über die stabilsten Komplexe

Kation [d, pm]	Kronenether	Hohlraum [pm]
Li ⁺ 152	12-C-4	120-150
Na ⁺ 204	15-C-5	170-220
K ⁺ 276	18-C-6	260-320
Rb ⁺ 304	21-C-7	340-430

Kryptate bilden 10^5 mal stabilere Komplexe als Kronenether. Am stabilsten sind:

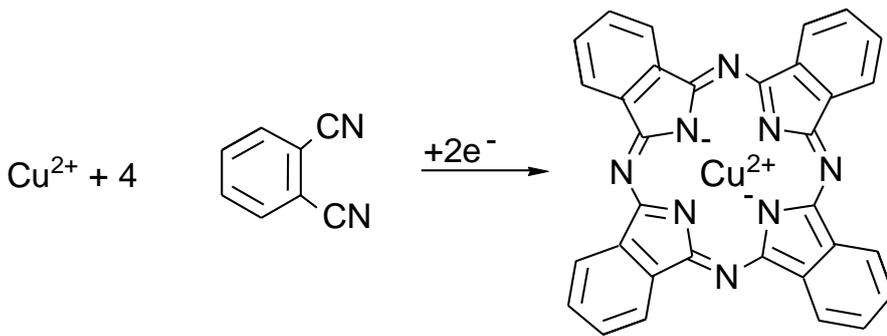
Li⁺ [2.1.1] Na⁺ [2.2.1] K⁺ [2.2.2]

Natrid- und Elektrid-Salze:

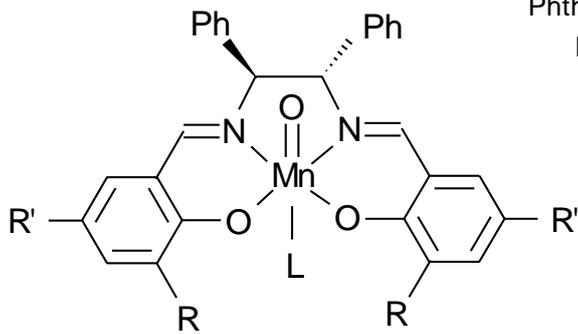
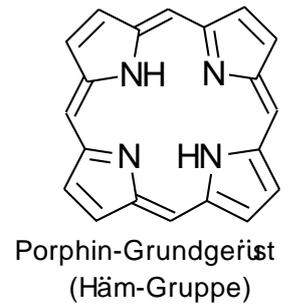


Templat-Reaktionen unter Ausnutzung des Templat (= Schablonen)-Effektes:

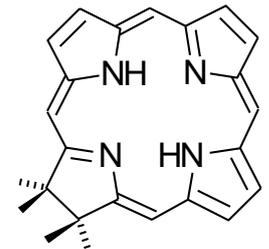
Templat-Reaktionen spielen in der Natur bei der Synthese makrocyclischer Ligandsysteme eine große Rolle. Biologisch-enzymatische bzw. biomimetische Liganden → Bioanorganische Chemie:



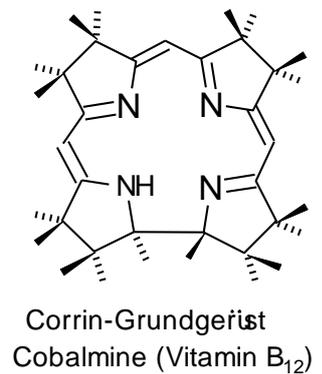
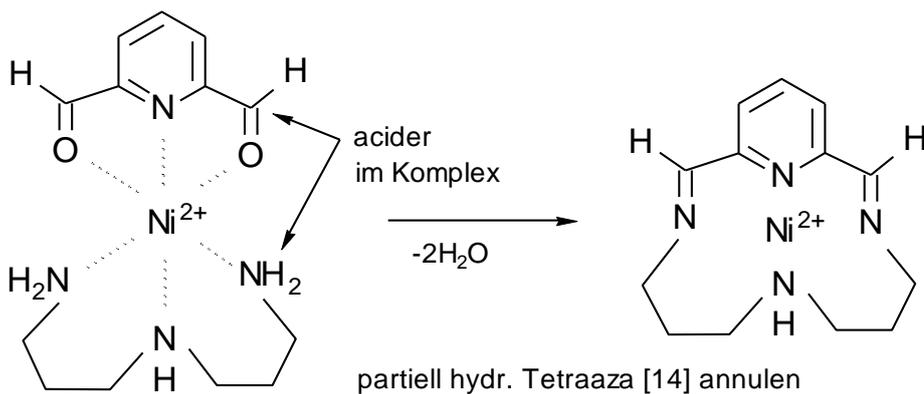
Phthalocyanin-Pigmente
bis 500°C stabil



Salen-Typ Komplex (u.a. Schiff-Basen)



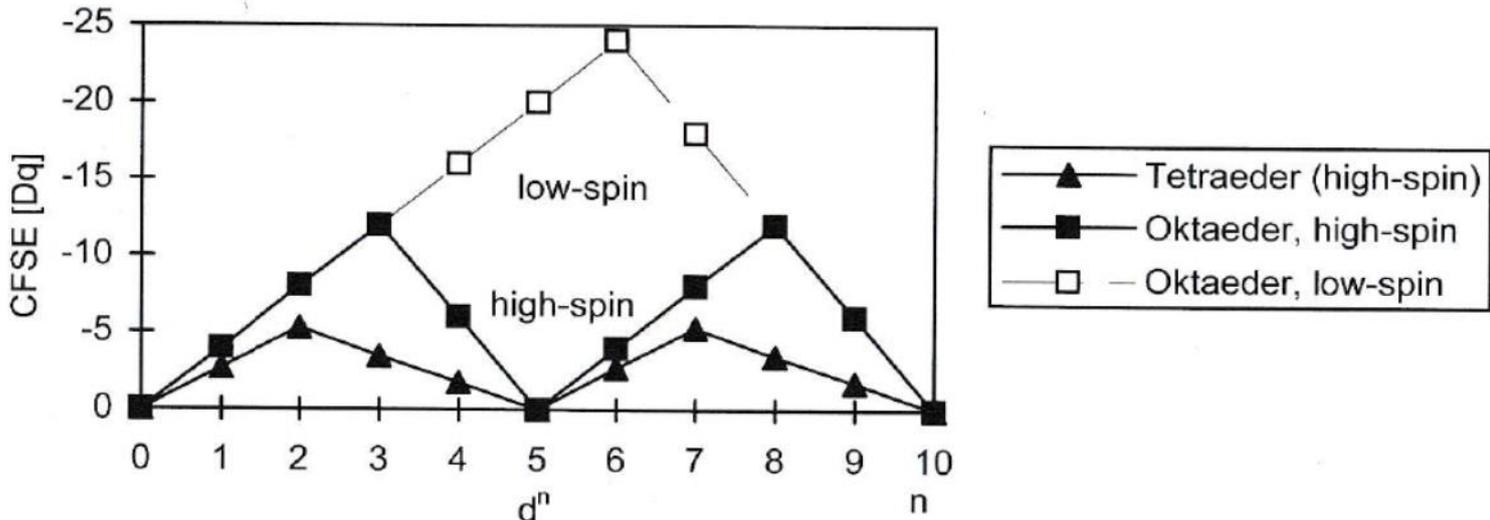
2H-Porphin-Grundgerüst
("Chlorin" Lig. in Chlorophyll)



Stabilitätstrends bei Komplexen

B Irving-Williams Reihe W

Der Trend der Kristallfeldstabilisierungsenergien CFSE folgt dem inversen Trend der Ionenradien:



Ein hoher Beitrag der CFSE zur Stabilität (K_B) von Komplexen ist insbes. bei oktaedrischen Komplexen mit Zunahme der Ligandefeldstärke (Ersatz von H_2O durch NH_3) zu erwarten.

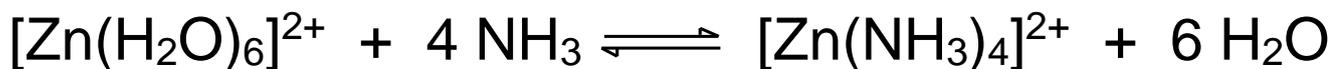
→ Die Stabilität der *hs*-Am(m)in-Komplexe der zweiwertigen 3d-Metalle $Mn^{2+} \dots Zn^{2+}$ folgt in etwa dem Trend der Hydratationsenergien oder der CFSE bzw. dem inversen Trend der *hs*-Ionenradien: Zu erwarten wäre ein Anstieg von K_B von Mn^{2+} bis zum Max. bei *hs*- d^8 - Ni^{2+} , danach Abnahme.

Nach Irving-Williams gefunden wird aber für die ersten vier Substitutionen von Aqua- durch Ammin-Liganden der Stabilitätstrend bei Tetraminkomplexen:



...ein Maximum von K_B bei d^9 - Cu^{2+} , der Grund: durch die **JT-Verzerrung von d^9** werden die ersten 4 Aminliganden equatorial an Cu^{2+} vergleichsweise zu d^8 - Ni^{2+} stärker (mit besonders kurzen Cu-N Bdg.), die beiden letzten Aminliganden entsprechend viel schwächer (extrem elongiert) gebunden.

d^{10} - Zn^{2+} hat einen geringfügig größeren Ionenradius als Cu^{2+} , daher wird Abnahme der K_B erwartet. Letzteres hat auch einen zweiten Grund in der max. erreichbaren KZ 4 (tetraedrisch) infolge der sterisch anspruchsvollen A(m)in-Liganden, entsprechend geringer CFSE:



Alles was CFSE bzw. LFSE erhöht, erhöht auch K_B :

$ls > hs$, höheres > geringeres Ionenpotential
 $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$ höhergeladene > weniger gel. M^{n+}
 höher > weniger LF-aufspaltende Liganden

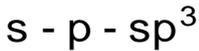
Stabilitätstrends bei Komplexen W

C Thermodynamischer *trans*-Einfluss (*trans*-Effekt)

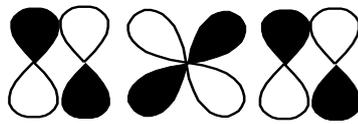
Destabilisierung d. Grundzustandes eines Komplexes:

Trans-ständige starke σ -Donor-Liganden konkurrieren um das gleiche Metallorbital von σ -Symmetrie. W

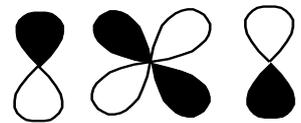
Trans-ständige π -Donor- oder π -Akzeptor-Liganden konkurrieren um das gleiche Metallorb. von π -Symm.



σ -Donor-Beiträge

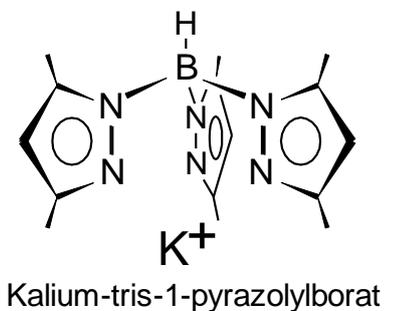
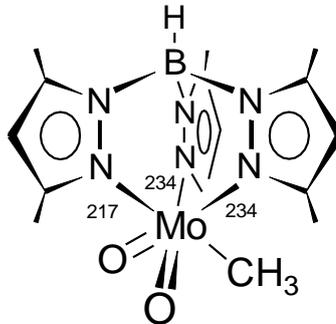
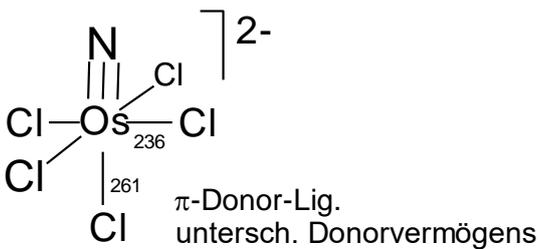


π -Akzeptor-

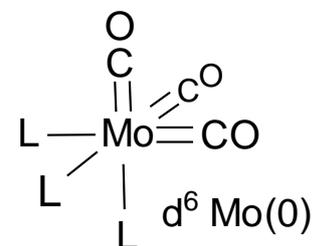
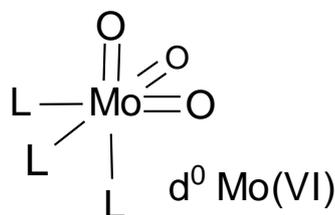
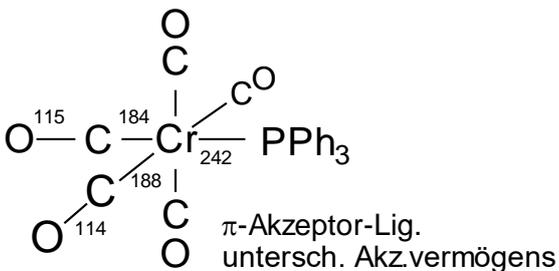


π -Donor-Beiträge

Der schwächste Ligand im Regime befindet sich mit verlängerter / geschwächter Bindung *trans* zu dem Liganden mit dem größten *trans*-Einfluss:



Kristallstrukturdaten



π -Liganden bevorzugt fac- (nicht mer-) gebunden
konkurrenzlose Nutzung der drei d-Orb. senkr. zueinander

trans-Einfluss: $\text{H}_2\text{O} < \text{OH}^- < \text{O}^{2-}$ $\text{NH}_3 < \text{NH}_2^- < \text{NH}_2^- < \text{N}^{3-}$
 $\text{R}_2\text{O} < \text{R}_3\text{N}, \text{Cl}^- < \text{NO}, \text{CO}, \text{CN}^-, \text{C}_2\text{H}_4 < \text{CH}_3^-, \text{H}^- < \text{O}^{2-} < \text{N}^{3-}$

Stabilitätstrends bei Komplexen

D HSAB-Konzept von Pearson W

R.G. Pearson, *J. Chem. Ed.* 64 (1987) 561

Weiche und harte Metall-Säuren

Weiche Säuren: geringes HOMO-LUMO Gap, Akzeptoratom mit hoher Polarisierbarkeit (niedriger positiver Ladung + großem Ionenradius), besitzen (z.B. für π -Rückbindungen) leicht anregbare Elektronen in **energetisch hochliegendem HOMO mit überwiegend Metallcharakter**, z.B. $[\text{W}(\text{CO})_5]$, $[\text{Rh}(\text{PR}_3)_3]^+$ etc., besitzen Liganden mit π -Akzeptor-Charakter (**energetisch niedrigliegendem LUMO mit Ligandcharakter**).

Harte Säuren: großes HOMO-LUMO Gap, Akzeptoratom mit geringer Polarisierbarkeit (hoher positiver Ladung + geringem Ionenradius), besitzen für π -Rückbindungen nur äußerst schwer anregbare Elektronen in energetisch tiefliegenden Orbitalen (**niedriges HOMO überwiegend Ligandcharakter**), dagegen ein **energetisch hochliegendes, metallzentriertes LUMO**, z.B. $[\text{WF}_5]^+$, $[\text{Re}(\text{O})_3]^+$, $[\text{BF}_3]$ etc., Liganden mit π -Donor-Charakter).

Weiche und harte Ligand-Basen

Weiche Basen: geringes HOMO-LUMO Gap, Donoratom mit hoher Polarisierbarkeit + niedriger

Elektonegativität, leicht oxidierbar, **hohes HOMO** (**niedriges Ionisierungspotential I**), gleichzeitig **niedriges LUMO** (**hohe Elektronenaffinität E_A**) für π -Rückbindungen geeignet, z.B. CN^- , I^- , SR^- , SR_2 , PR_3 , $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$

Harte Basen: großes HOMO-LUMO Gap, Donoratom mit geringer Polarisierbarkeit + hoher Elektonegativität, schwer oxidierbar, **niedriges HOMO** (**hohes Ionisierungspotential I**), gleichzeitig **hohes LUMO** (**niedrige Elektronenaffinität E_A**), besitzen keine π -Rückbindungsfähigkeit, dafür aber ein **ligandzentriertes, energetisch niedrig liegendes HOMO**, das sich z.T. für π -Donorbindungen eignet, z.B. F^- , OH^- , OH_2

Weiche Säuren und Basen besitzen ein
energetisch hochliegendes HOMO
energetisch tiefliegendes LUMO
geringes HOMO-LUMO-Gap
leicht anregbare Valenzelektronen

Harte Säuren und Basen besitzen ein
energetisch tiefliegendes HOMO
energetisch hochliegendes LUMO
großes HOMO-LUMO-Gap
schwer anregbare Valenzelektronen

Beispiele:

Harte Säuren	Grenzfall	Weiche Säuren
$H^+, Li^+ \dots K^+$ $Be^{2+} \dots Sr^{2+}$ $Al^{3+} \dots In^{3+}$ $Sc^{3+} \dots Co^{3+}$ $Ti^{4+} \dots Hf^{4+}$ $Ti^{4+} \dots Mn^{4+}$ Ln^{3+}, Ln^{4+}, BF_3	Fe, Co, Ni, Cu, Zn^{2+} Sn^{2+}, Pb^{2+} Sb^{3+}, Bi^{3+} Ru^{2+}, Os^{2+} Rh^{3+}, Ir^{3+} R_3C^+, NO^+, BR_3 Ln^{2+}	Tl^+, Tl^{3+} $Cd^{2+}, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}$ Cu^+, Ag^+, Au^+ $Au^{3+}, Pt^{4+}, Te^{4+}$ RSe^+, RTe^+ BH_3
Harte Basen	Grenzfall	Weiche Basen
F^-, Cl^- H_2O, R_2O, ROH OH, O^{2-}, RO^- $RCOO^-, RPO_3^{2-}$ $ClO_4^- \dots PO_4^{3-}$ $NO_3^- \quad CO_3^{2-}$ NH_3, RNH_2	Br^- $\underline{SO}_3^{2-}, \underline{NO}_2^-$ $N_2, N_3^-, PhNH_2$ $Pyridin, Imidazol$	I^- $R_2S, RS^-,$ $SCN^-, S_2O_3^{2-}$ R_3P, R_3As $CO, CN^-, RNC,$ C_2H_4, C_6H_6 $R^-, H^-,$ $NHC, P\text{-Ylid}$

„Elektroneutralitäts-Prinzip“ nach Pauling:

In isolierbaren kovalenten Verbindungen AB_n
wie auch in stabilen Komplexen $[MX_nL_m]^{x-/x+}$

gleichens sich die Ladungsdichten von
A und B bzw. von M und X, L derart aus,

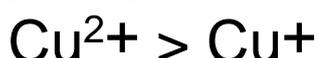
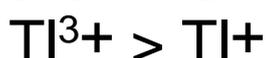
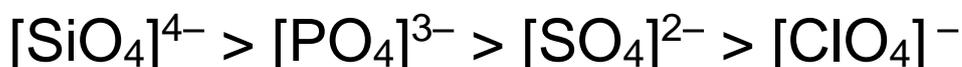
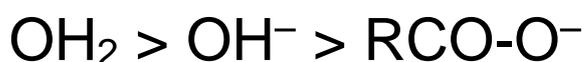
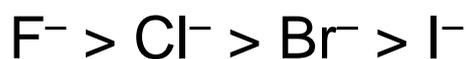
dass die **Realladungen** δ^+ / δ^- von

A bzw. M	δ^+	0..... +1.5	und Ldg.summen von
B bzw. X,L	$\Sigma\delta^-$	0..... -1.5	aufweisen.

Besonders **stabile Verbindungen** mit hohem kovalenten Bindungsanteil (hohem Orbital-Überlappungsintegral) entstehen durch **Vereinigung harter L.-Säuren mit harten L.-Basen**: WF_6 (flüchtig) **weicher L.-Sren. mit weichen L.-Basen**: $W(CO)_6$ (flüchtig). In ersteren ist der polare Anteil in der Bindung größer

Einfluss des Ionenpotentials, der Polarisierbarkeit, Delokalisierbarkeit und Oxidationsstufe auf Härte:

Härte:



Elektroneutralitäts-Prinzip und Ligand-Verdrängung:

Komplexstabilität von $[MX_n]$ für weiche Säuren Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+} :

$X = I > Br > Cl > F$ Sulfide $>$ Oxide

Komplexstabilität von $[MX_n]$ für harte Säuren

Ln^{3+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , W^{6+} :

$X = F > Cl > Br > I$ Oxide $>$ Sulfide

Ligandeeinfluss auf die Härte des Zentralatoms:

Harte Lig. erhöhen indirekt die Härte des Zentralatoms

Weiche Lig. verringern indirekt Härte des Zentralatoms

Härte des Zentralatoms:

$BF_3 > BR_3 > BH_3$

$[WF_4] > [W(OR)_4] > [W(SR)_4]$

$[W(O)_2]^{2+} > [W(NR)_2]^{2+} > [W(S)_2]^{2+}$

$[(RO)_3Ti]^+ > [(Me_2N)_3Ti]^+ > [Cp_3Ti]^+$

Härte des Donors:

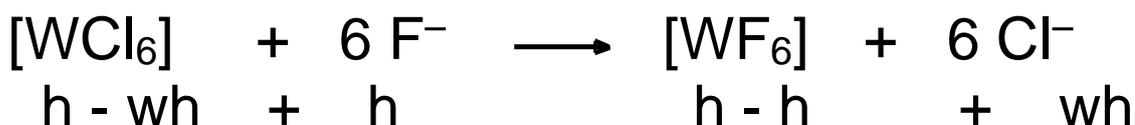
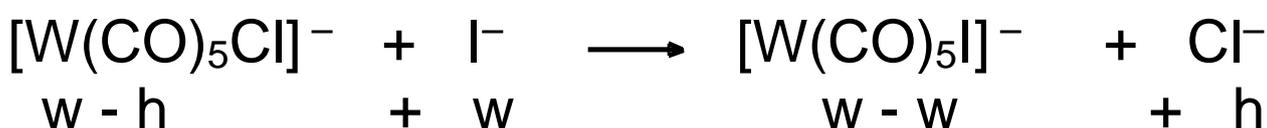
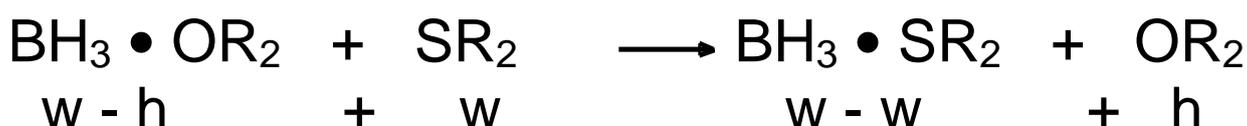
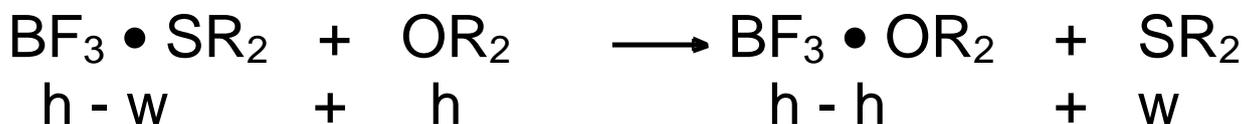
$OH_2 > OR_2$ $OH^- > OR^- > OSiMe_3^-$...ebenso N,S

$NH_3 > NR_3 > N(sp^2)$ Pyridin, Imidazol $\sim N(sp)$ R-CN

$-CH_3 > -C_6H_5 > -CH_2Ph > C(NHC) \sim -CN$

Ligand-Verdrängungsgleichgewichte:

Harte Säuren bilden stabilere Komplexe mit harter Base
 Weiche Säuren bilden stabilere Komplexe mit weicher Base



Reaktivitätstrend von Silyl- und Stannyhalogeniden

Me_3SiF (h - h, unreaktiv, stabile Abgangsgruppe)
 $< \text{Me}_3\text{SiCl} < \text{Me}_3\text{SiBr}$ (h - w, reaktives Silylhalogenid)

Me_3SnF (w - h, reaktiv, Fluoriddonor)
 $> \text{Me}_3\text{SnCl} > \text{Me}_3\text{SnBr}$ (w - w, unreakt. Stannyhalogenid)

Reaktiv $\text{Sn-OR} > \text{Sn-SR}$ unreaktiv

Reaktiv $\text{CsF} > \text{CsI}$ unreaktiv

Reaktiv $\text{AgF} > \text{AgI}$ unreaktiv

Reaktiv $\text{Li-CH}_3 > \text{Tl-CH}_3$ unreaktiv

Erzwungene Grenzfälle: An einer weichen Säure verdrängt harte, starke Base die weiche, schwache Base:
 $\text{MeHg-Br} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{MeHg-OH (reaktiv !)} + \text{Br}^-$
 $[\text{Rh}(\text{PR}_3)_3\text{Br}] + \text{OH}^- \longrightarrow [\text{Rh}(\text{PR}_3)_3(\text{OH})] \text{ (reaktiv !)} + \text{Br}^-$

H_2O (die härtere, aber schwächere Base als OH^-) kann erwartungsgemäß Br^- nicht verdrängen!

Lage v. Redoxgleichgewichten abhängig v. Liganden:

Cu^+ ist in Wasser instabil, in NH_3 metastabil, es disproportioniert leicht:



Cu^{2+} und Cu komproportionieren in Pyridin oder RCN:
 $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^{2+} + \text{MeCN} + \text{Cu} \longrightarrow 2 [\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+ \text{ stabil}$
 ähnlich auch: $\text{CuBr}_2 + \text{Cu} \longrightarrow 2 \text{CuBr}$

Quantifizierung von Elektronegativität und Härte

Nach der MO-Theorie entspricht

Ionisierungspotential $I = -\varepsilon_{\text{HOMO}}$ (Energie d. HOMO's)

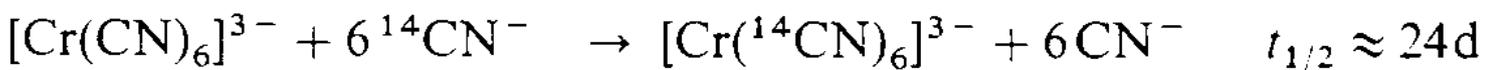
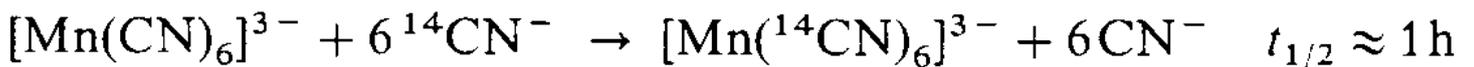
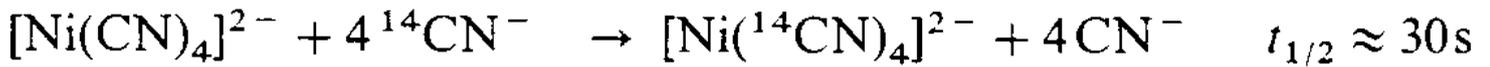
Elektronenaffinität $\text{EA} = -\varepsilon_{\text{LUMO}}$ (Energie d. LUMO's)

Mullikan-Elektronegativität $\chi = \frac{1}{2} (I + \text{EA})$

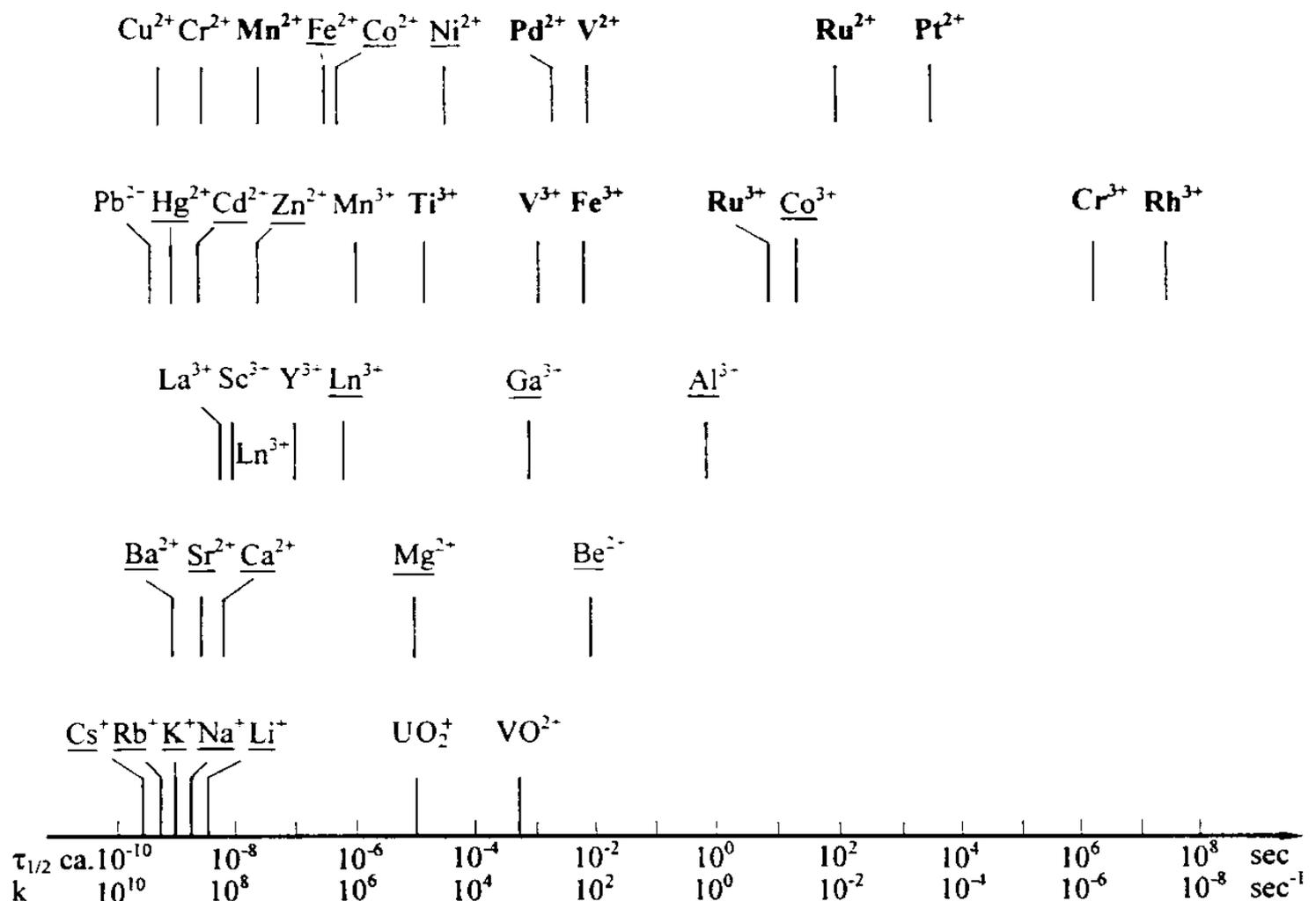
Absolute Härte (Pearson) $\eta = \frac{1}{2} (I - \text{EA})$

2.2.2 Ligandenfeldeffekte auf Reaktionsgeschwindigkeit der Ligandsubstitution. **W** Kinetisch labile und inerte Metallkationen

Der **Liganden-Selbstaustausch mit $\Delta G^R = 0$** als Maß für die kinetische Labilität ΔG^\ddagger eines Komplexes:



Ähnliche Fragestellung: Wann tauschen Aquakomplexe den Wasserliganden schnell, wann langsam aus?



Grobe Einteilung in 4 Klassen kinetischer Labilität:

Klasse	Reaktivität	Methode	Bindungs-typ	Z^2/r	Metallionen
I	labil, extrem schnell, $k > 10^8$	Reaktion diffusionskontrolliert	elektrostatisch (ionogen), JT-Verzerr. Keine LFSE	< 4	Alkalimetalle (geringe Lad.dichte), größere Erdalkalimetalle, JT: Mn^{3+} Cr^{2+} (d^4 hs), Cu^{2+} (d^9) große d^0 und d^{10} Ionen, z.B. Hg^{2+}
II	labil, schnell, $10^5 < k < 10^8$	Relaxationstechnik p,T-Sprung, paramag. Linienverbreiterung im ^{17}O -NMR	ionogen / kovalent, LFSE relativ gering	4 - 12	zweiwertige ÜM Kationen, max. b. hs d^5 Mn^{2+} dreiwertige Lanthanoidionen Ln^{3+} , Mg^{2+} (höhere Lad.dichte, stärkere Bindung)
III	mäßig labil, relativ langsam $10^0 < k < 10^4$	Schnellmischmethoden, Störmungsmethoden stopped flow	ionogen / kovalent, mittlere LFSE	> 12	dreiwertige 3d-ÜM Kat. Ti, V, Cr , Mn, Fe^{3+} hochgel. HG-Kationen Be^{2+} , Al^{3+} (Ladungsdichte)
IV	inert, langsam $10^{-9} < k < 10^{-1}$	klassische analyt. Verfahren	ionogen / kovalent, große LFSE	> 12	V^{2+} Cr^{3+} (d^3), Co^{3+} Rh^{3+} Ru^{2+} (d^6 ls), Pt^{2+} (d^8), Ru^{3+} (d^5 ls)

Z^2/r : Ionenpotential

Neben rein elektrostatischen Erwägungen spielt die zusätzlich aufzubringende, geschwindigkeitshemmende

Ligandenfeld-Aktivierungsenergie = Δ LFSE **W**

beim Übergang vom oktaedrischen Komplex in den aktivierten Komplex: KZ 5 qpy bei dissoziativem, KZ 7 pbpy bei assoziativem Substitutionsmechanismus eine entscheidende Rolle.

Negative Werte für Δ LFSE bedeuten Absenkung der Aktivierungsenergie, dadurch Labilisierung, **positive** bedeuten Hemmung durch Ligandenfeldeffekte.

Struktur- änderung	Spin- übergang	Δ LFSE [Dq-Einheiten]											
		d ⁰	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰	
Okta- eder → quadr. Pyram.	high → high					-3.1	0	-0.6	-1.1				
	low → low	0	-0.6	-1.1	+2.0					+2.0	-3.1	0	
Okta- eder → pent. Bipyr.	high → high					+1.1	0	-1.3	-2.6				
	low → low	0	-1.3	-2.6	+4.3					+4.3	+1.1	0	

Deutung dieser nützlichen Tabelle:

d⁰, d¹⁰ und d⁵ hs: Δ LFSE = 0 → kein Beitrag zu E_a
d³ und d⁸ (Cr³⁺, Pt²⁺): Δ LFSE > 0 für D und A-Mechanismus → beide Wege durch hohe Barrieren gehemmt.
d⁴ hs, d⁷ ls, d⁹: Δ LFSE > 0 JT-Verzerrung erniedrigt Barrieren des Austritts(D) / erhöht B. des Eintritts(A).
d⁶ ls (Ru²⁺, Ir³⁺) sowohl A- als auch D-Mechanismen durch hohe zusätzliche Δ LFSE > 0 inhiert / erschwert.
d⁶ Fe²⁺, Co³⁺: ls erschwert A+D, hs begünstigt A+D-M.
d¹, d²: Δ LFSE < 0 → A- und D-Mechan. begünstigt

Allgemeine Trends:

Labile Komplexe W

- *per se* weisen d^0 (Ti^{4+}) Kationen geringe Barrieren bzgl. A auf (energet. niedriges LUMO, leere t_{2g}). Dagegen sind *hs* d^5 (Mn^{2+} , Fe^{3+}) und d^{10} (Zn^{2+}) labil in Bezug auf D-Mechanismen (paritätisch hoher Besetzungsgrad an bindenden t_{2g} und eher M-L antibindenden e_g Niveaus). $\Delta LFSE = 0$ bedeutet, dass hier Ligandenfeldeffekte keine zusätzliche Labilisierung oder Stabilisierung des ÜZ beitragen.
- d^1 (Ti^{3+} , V^{4+}), d^2 (V^{3+} , Cr^{4+}): Besitzen wenigstens ein unbesetztes, energetisch tiefliegendes t_{2g} Orbital (LUMO), das von eintretenden Gruppen als Einflugschneise im Sinne eines assoziativen Mechanismus (A, I_a) genutzt wird.
- Rest der Konfigurationen muss mit Blick auf Labilisierung individuell bewertet werden: Bei **JT-Ionen** d^4 *hs* (Mn^{3+}), d^7 *ls* (Co^{2+}) und d^9 (Cu^{2+}) ist der Austritt eines Liganden (KZ 5) i.d.R. begünstigt, der Eintritt (KZ 7) erschwert.

Inerte Komplexe W

- Besitzen kein völlig unbesetztes tiefliegendes t_{2g} -Akzeptor-Orbital als LUMO, aber auch kein besetztes e_g Orbital als HOMO mit seinem antibindenden, M-L schwächenden Charakter. Somit sind **assoziative und dissoziative Reaktionswege inhibiert bei:**

$\text{Cr}^{3+}, \text{V}^{2+} \quad (d^3) \quad !!!$

$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+} \quad (d^5 \text{ } /s)$ bei starkem LF \rightarrow Cyanidokompl.

$\text{Re}^{2+}, \text{Os}^{3+} \quad (d^5 \text{ } /s) \quad !!!$

$\text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \quad (d^6 \text{ } /s)$ bei starkem LF, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$

$\text{Ir}^{3+}, \text{Os}^{2+} \quad (d^6 \text{ } /s) \quad !!!$

$\text{Pt}^{2+}, \text{Au}^{3+} \quad (d^8)$ gilt für KZ 4 (quadr.-pl. Konfiguration)

- Assoziative Mechanismen sind für $d^3 \dots d^9$ und starkem Ligandenfeld durchgehend erschwert (kein niedrig liegendes LUMO bzw. leeres t_{2g}).
- Dissoziative Mechanismen sind für $hs \ d^4 \dots d^7$ und schwachem Ligandenfeld durchgehend erleichtert (partiell besetzte e_g Orbitale von antibindendem Charakter).

Konkrete Trends: **W**

- **Labilität der M^{3+} Komplexe der 3d Metalle** (ggf. *hs*):
 $\text{Cr}^{3+}(d^3) < hs \ \text{Co}^{3+}(d^6) < hs \ \text{Fe}^{3+}(d^5) < \text{V}^{3+}(d^2) < \text{Ti}^{3+}(d^1) < \text{Mn}^{3+}(d^4, JT) < \text{Sc}^{3+}$
inert **labil**
 Beachte: Spin-Zustand *hs*/*ls* entscheidet über ΔCFSE und Reihenfolge *ls* $\text{Co}^{3+}(d^6) < \text{Cr}^{3+}(d^3)$
- **Labilität der M^{2+} Komplexe der 3d Metalle** (ggf. *hs*):
 $\text{V}^{2+}(d^3) < \text{Ni}^{2+}(d^8) < hs \ \text{Co}^{2+}(d^7) < hs \ \text{Fe}^{2+}(d^6) < \text{Mn}^{2+}(d^5) < hs \ \text{Cr}^{2+}(d^4, JT) < \text{Cu}^{2+}(d^9, JT)$
inert **labil**
- Komplexe der **4d- und 5d-Metalle** sind i.d.R. *ls*-konfiguriert und infolge dessen **inert** als diejenigen der 3d-Reihe (*hs* + *ls*)

Labilität nimmt innerhalb einer Gruppe des PSE ab (LF-Aufspaltung, LFSE und Δ LFSE nehmen zu): relativ gesehen sind...

Fe^{2+} (d^6 /s) weniger inert als Ru^{2+} , Os^{2+} (d^6 /s),
 Ni^{2+} (d^8) weniger inert als Pd^{2+} , Pt^{2+} (d^8),
 Co^{3+} (d^6 /s) weniger inert als Rh^{3+} , Ir^{3+} (d^6 /s).

- Bei isoelektronischen Paaren der gleichen El.-konfiguration d^n führen höhere pos. Ladungen zu stärkeren M-L-Bindungen, höheren LFSE und Δ LFSE, somit zu inerteren Komplexen:
 Inertheit bei d^3 : $\text{V}^{2+} < \text{Cr}^{3+}$
 Labilität bei d^5 : $\text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ etc.
- Höher neg. Ladungen schwächen die M-L-Bindung bei anionischen Komplexen, fördern D, hemmen A:
 Labilität $[\text{AlF}_6]^{3-} > [\text{SiF}_6]^{2-} > [\text{PF}_6]^{1-} > [\text{SF}_6]$ (inert).
 $[\text{YF}_6]^{3-}$ (D>A) $> [\text{ZrF}_6]^{2-} > [\text{NbF}_6]^{1-} > [\text{WF}_6]$ (A>D)

2.3 Oxidative Addition / reduktive Eliminierung

Einteilung nach Änderung der Metall-Oxidationsstufe / d^n -Konfiguration **W**

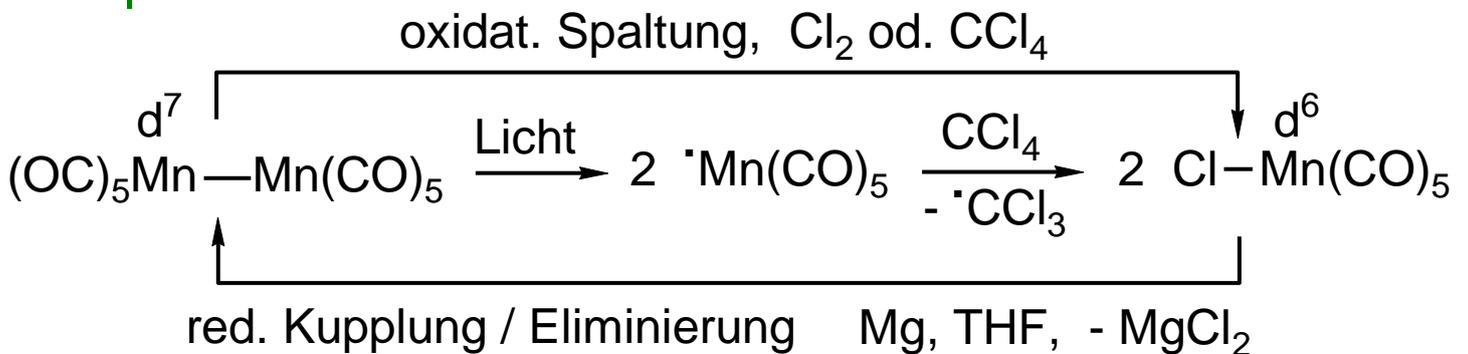
Ein-Elektronen-OA / RE



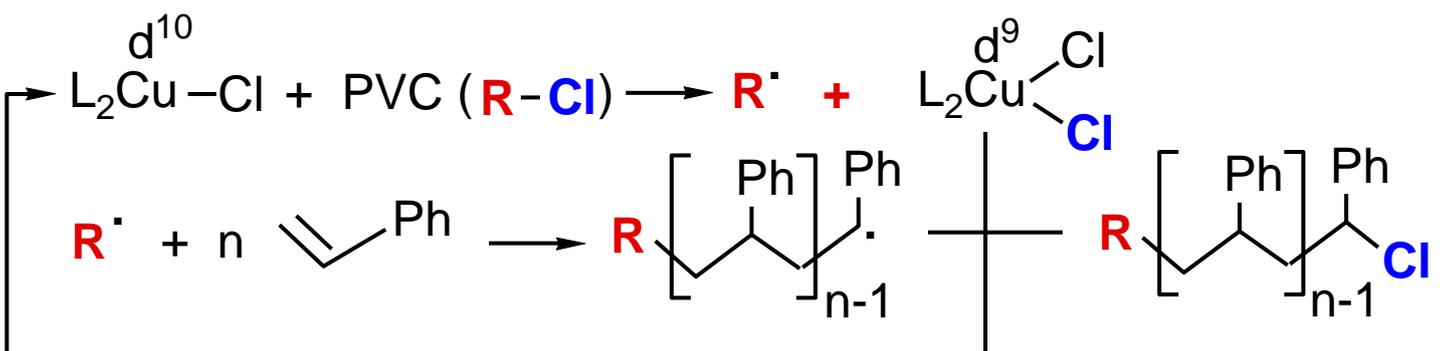
17 VE [M] z.B. durch Homolyse einer M-M-Bindung durch R-X
aber auch andere, vorzugsweise paramagnetische Metallzentren



Beispiele:

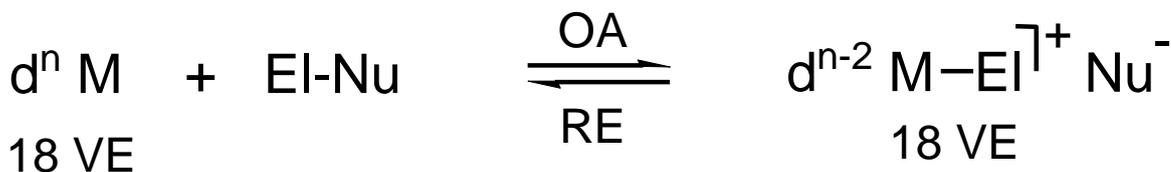
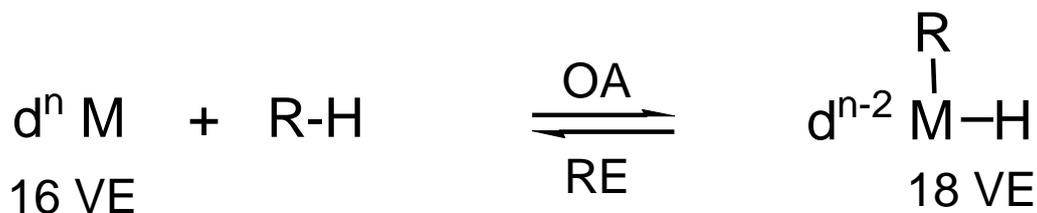


Katalytische Atom-Transfer-Radical-Polymerisation ATRP



Zwei-Elektronen-OA / RE**W**

Dies ist der mit Abstand **häufigste und wichtigste Typ**,
Beispiele:



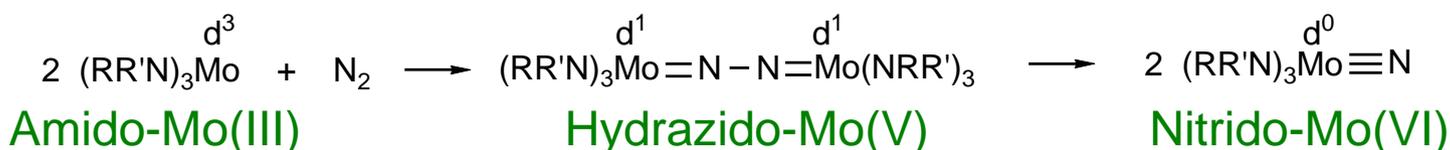
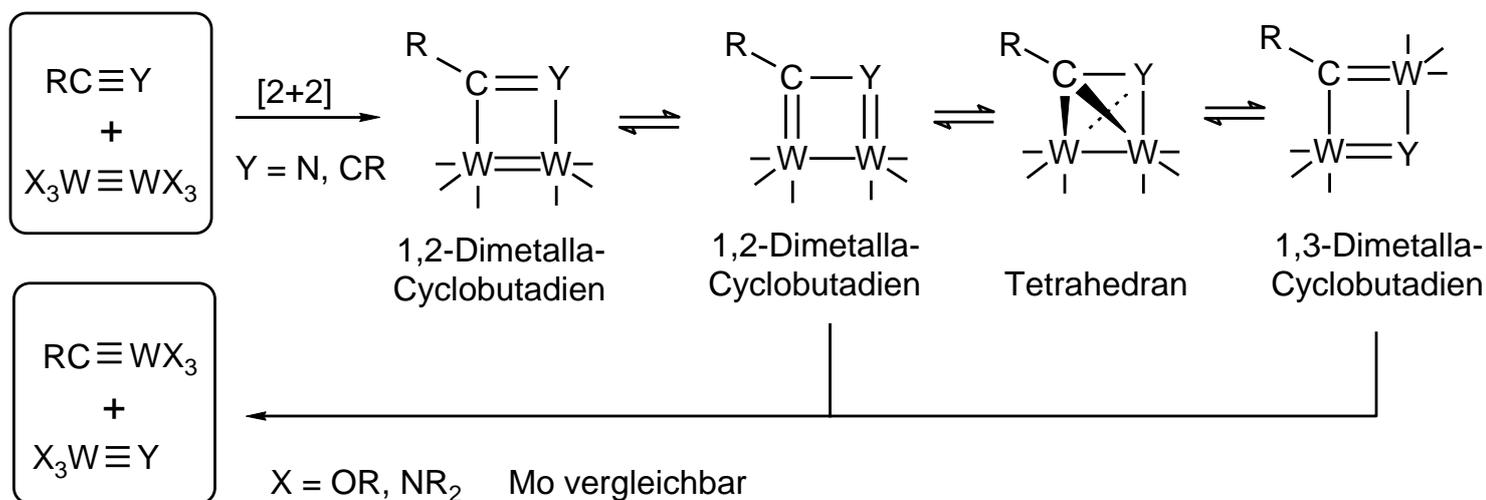
Atomtransfer-Reaktionen $X = \text{Cl}^-, \text{SR}_2, \text{py}$



Drei-Elektronen-OA / RE



Seltener aber hochinteressanter Fall einer
Metathese von $C\equiv C$, $C\equiv N$, $N\equiv N$ und $M\equiv M$ Bindungen
zu Alkyldin- bzw. Nitrido-Komplexen:

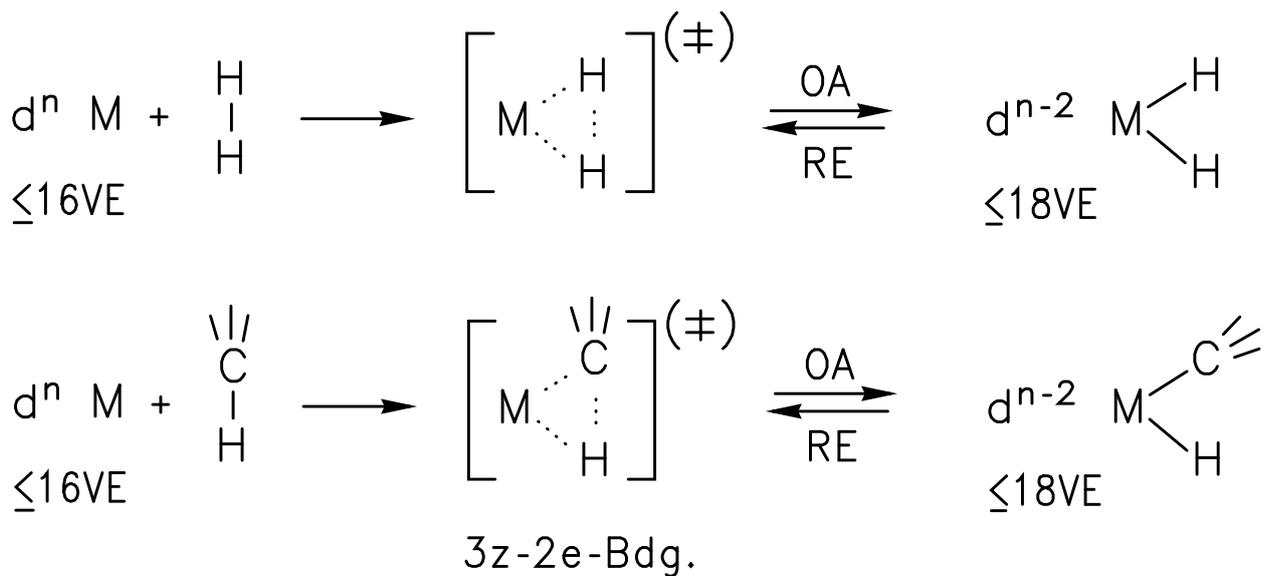


...in der Summe eine konzertierte 6-Elektronen-Reduktion und Spaltung von N_2 durch zwei Mo(III) zu zwei komplexstabilisierten Nitridionen N^{3-} (deren Hydrolyse führt zu NH_3).

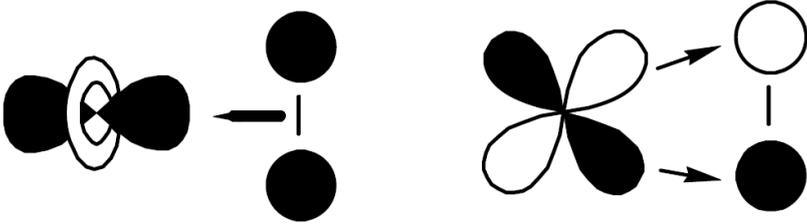
2.3.1 Synchron-Addition orbitalkontrolliert H-H, Si-H, C-H Additionen **W**

Wichtiger Elementarschritt bei katalytischen Hydrierungen und Hydrosilylierungen von Olefinen.

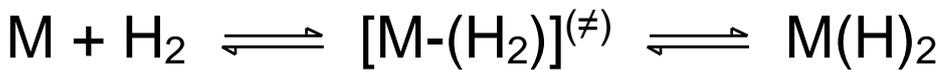
1,1-Addition (OA) am koordinativ und elektronisch ungesättigtem Metallzentrum:
konzentriert, stereoselektiv *cis* über 3-Zentren-ÜZ,
Retention der Konfiguration am C-Atom. Tritt insbesondere auf bei Reaktionen unpolarer Bindungen H-H, Si-H und R-H.



An d-elektronenreichen Metallzentren kann die **Mehrzentrenbindung von M und H-H, C-H bzw. Si-H** als Zusammenspiel zweier Orbitalwechselwirkungen angesehen werden:

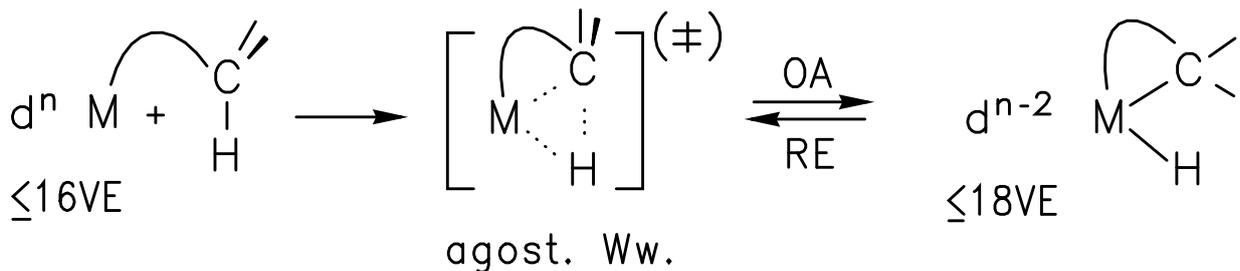


$\sigma \rightarrow M$ (σ -dativ) $M \rightarrow \sigma^*$ (π -retrodativ)

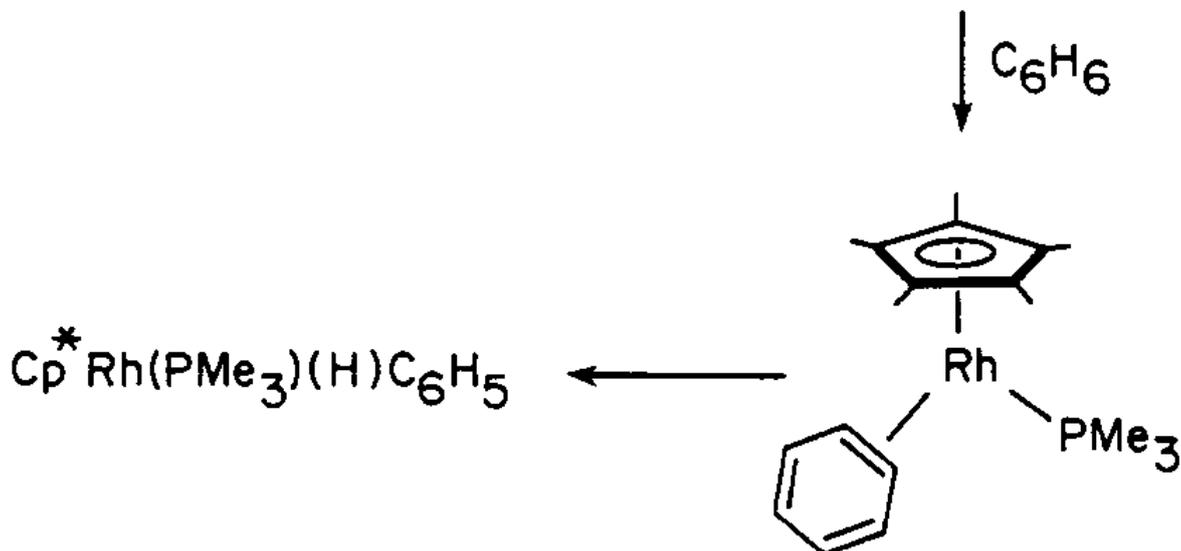
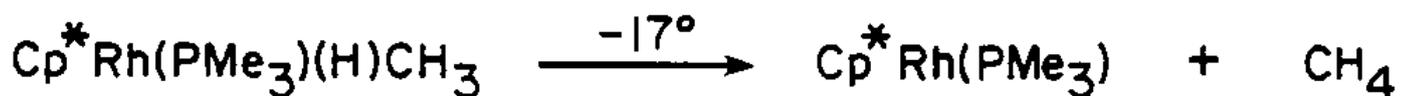


Reaktionskoordinate über η^2 -(H_2)-Komplex (meist ÜZ) zum Dihydridokomplex *vice versa*.

Cyclometallierung: Intramolekulare Variante der C-H-Aktivierung (*Chem. Rev.* 90, 1990, 403) **W**



Bimolekulare CH-Aktivierung (bei ungesättigten Systemen i.d.R. über π -Komplex)



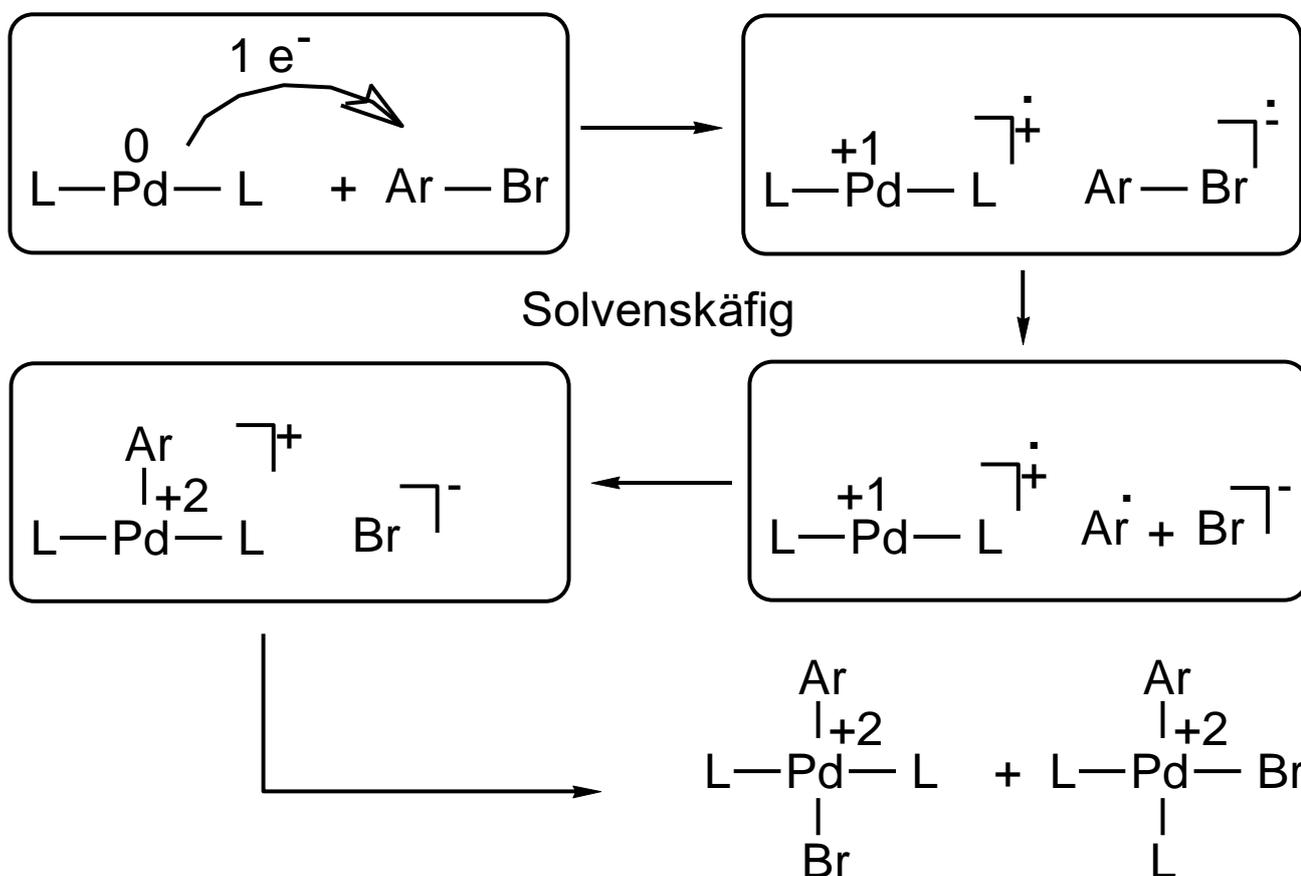
2.3.2 SET-induzierte Radikalchemie schrittweise

W

Wichtiger Elementarschritt bei Pd-katalysierten C-C-, C-O und C-N-Kupplungsreaktionen v. Arylhalogeniden.

1,1-Addition (OA) am koordinativ und elektronisch ungesättigten elektronenreichen Metallzentrum, Pd(0), Rh(I), Ir(I):

Schrittweise über SET und Zerfall des Radikalanion-Intermediates im Solvenskäfig in Radikal und Anion. Tritt insbesondere auf bei Reaktionen polarer elektronenarmer Bindungen C-Hal, insbes. Ar-X mit niedrig liegendem LUMO.



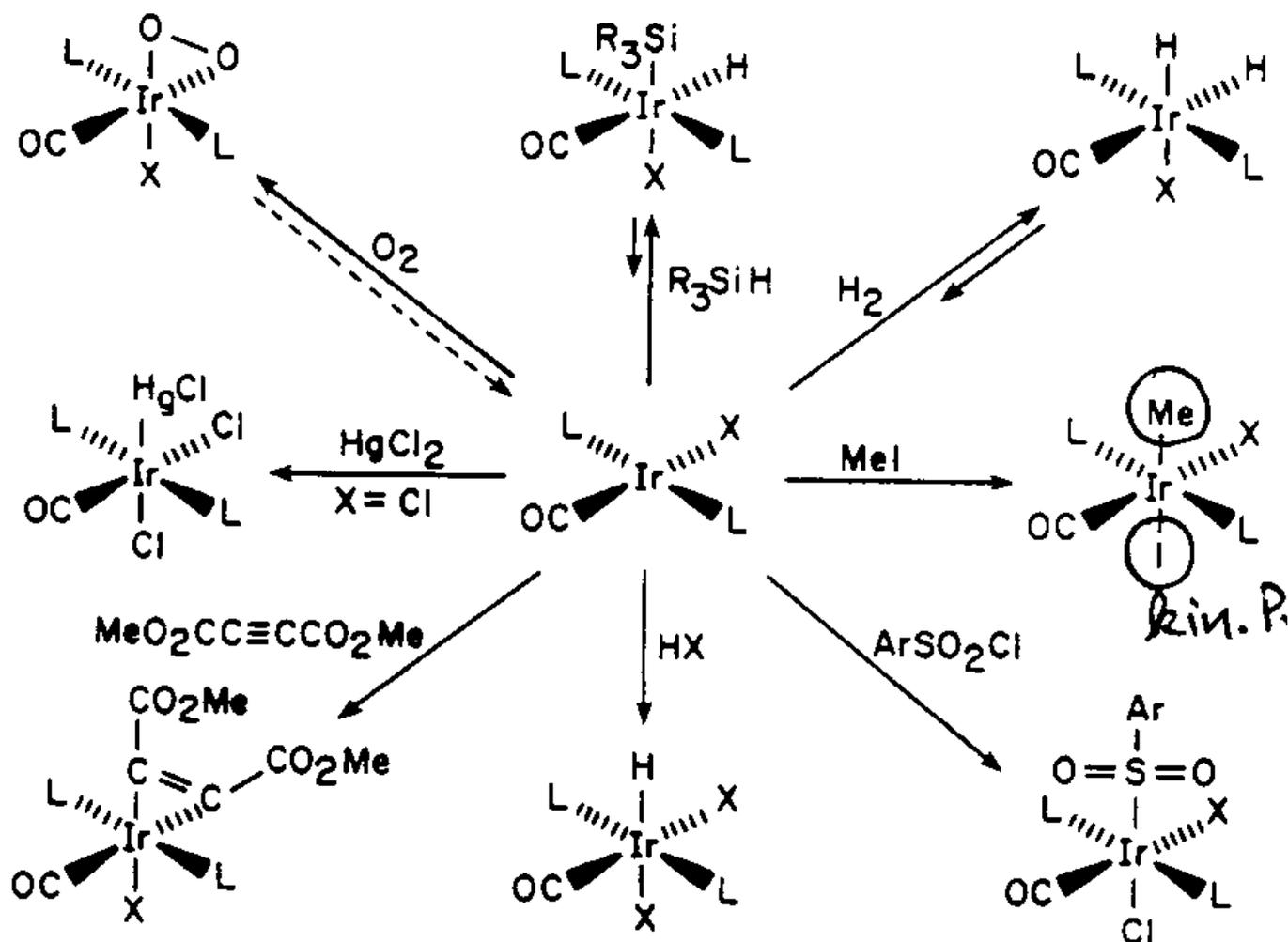
Da eine **energetisch günstige synchrone reduktive Eliminierung** ausschließlich aus der *cis* Position der beiden Abgangsgruppen erfolgen kann, werden bei Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen i.d.R. Phosphin-Chelatliganden L^2 eingesetzt.

Für schrittweisen Mechanismus spricht die Bildung von Produkten, die **El / Nu nicht cis** zueinander enthalten.

Bei 2-El.-OA an 16 VE

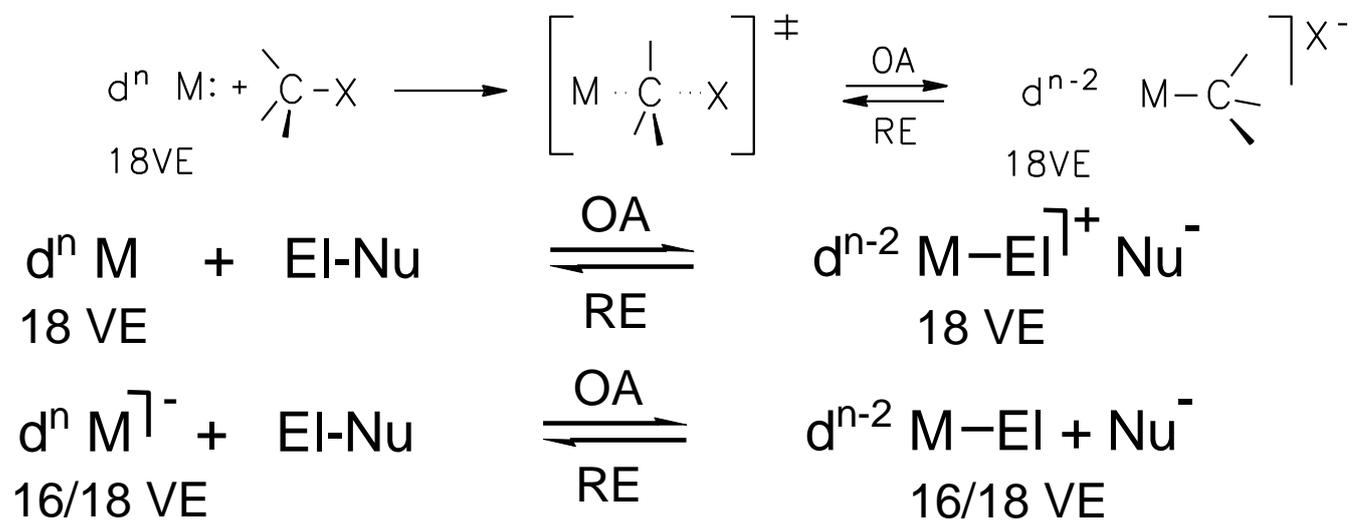
Vaska-Komplex $[IrL_2(CO)Cl]$ ($L = PPh_3$)

kennt man radikalisch /schrittweise und orbitalkontrolliert /konzertierte Wege:



Oxidative Addition and Ir(I) KZ 4 und Reduktive Eliminierung an Ir(III) KZ 6 sind gegenläufige Prozesse.

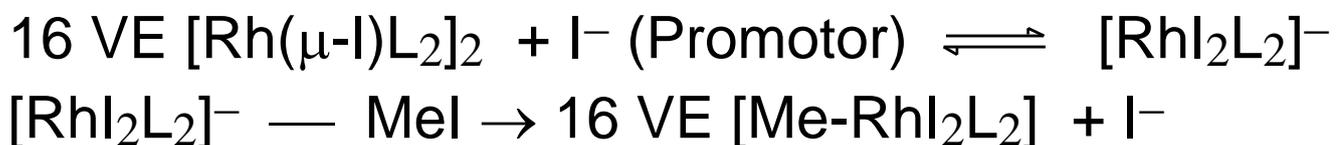
2-EI.-OA an Metall-Basen im Sinne S_N2 -Reaktion: W konzertiert, orbitalkontrolliert, stereoselektiv über Walden'sche Umkehr / Inversion der Konfiguration am C-Atom. Tritt auf bei Reaktionen polarer od. polarisierbarer Bindungen H-X, R-X od. X-X.

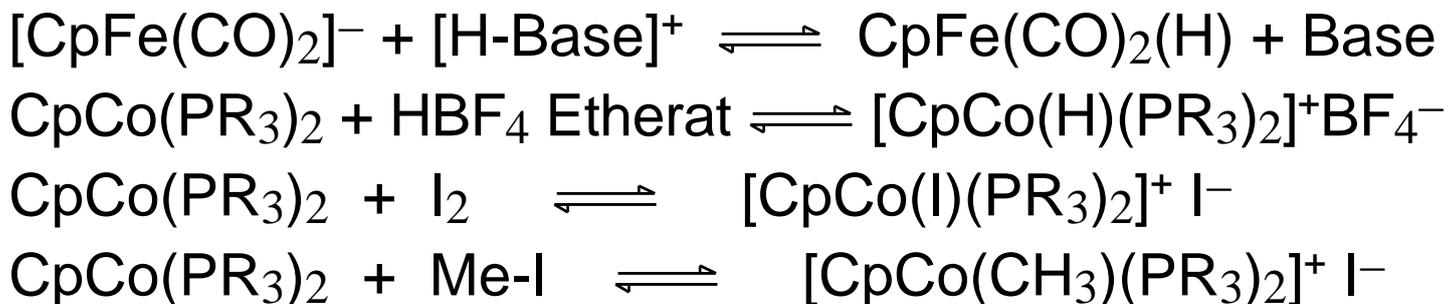


Beispiele: Reaktionen von Metall-Basen

Anion-assistierte Steigerung der Metall-Nucleophilie durch vorgelagertes Gleichgewicht, z.B. beim Monsanto-Essigsäureverfahren

$\text{MeOH} + \text{CO} \rightarrow \text{MeCOOH}$, Katalysator mit $L = \text{CO}$





2.3.3 Atom-Transfer-Chemie (Mo=O, Fe=O)

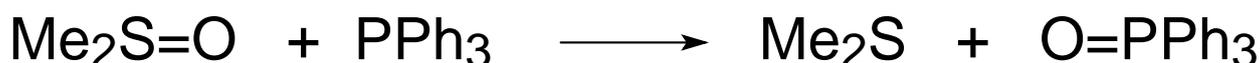
Die katalytische oxidative Übertragung eines Metallgebundenen Sauerstoffatoms spielt eine entscheidende Rolle in zahlreichen **Metalloenzymen**.

Beispiel 1: Mo=O - orbitalkontrolliert, konzertiert

Modellsubstanzen für Molybdoenzyme:

Xanthin-Oxidase (zu Harnsäure), Sulfit-Oxidase etc.

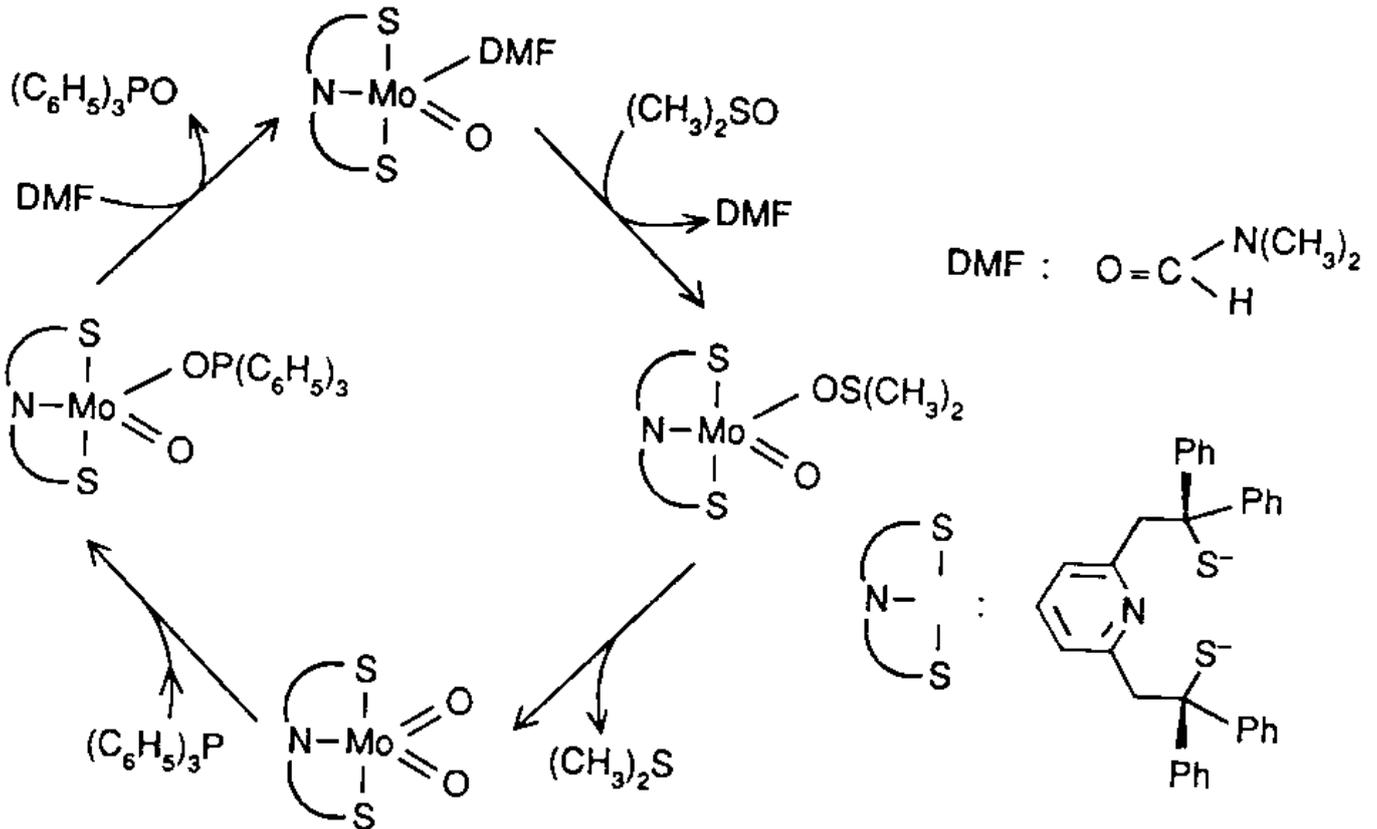
Mo(+4/+6)-Komplex katalysiert die folgende O-Transfer-Modellreaktion / 2-Elektronen OA / RE:



Mechanismus der O-Übertragung $\text{S}_{\text{N}}2$ – artig am O:

O-Beladung: HOMO des Mo(IV)-Komplexes (d-Elektronenpaar des Mo(IV)) greift in das σ^* -Orbital (LUMO) der S=O Bindung an.

O-Übertragung: HOMO von Phosphin greift in das LUMO des Mo(VI)-Komplexes an, das den Charakter des π^* -Orbitals der Mo=O Bindung besitzt.



Oxen [O]- und Nitren [NR]- Transfer

Prinzip dieser 2-Elektronen OA:



Oxen-Generatoren O-X: 1,1-Eliminierung an O

Oxenoide M-OCl, M-O-OR

PhI=O, N₂=O, Me₂S=O, L_nM=O

Nitren-Generatoren RN-X: 1,1-Eliminierung an N

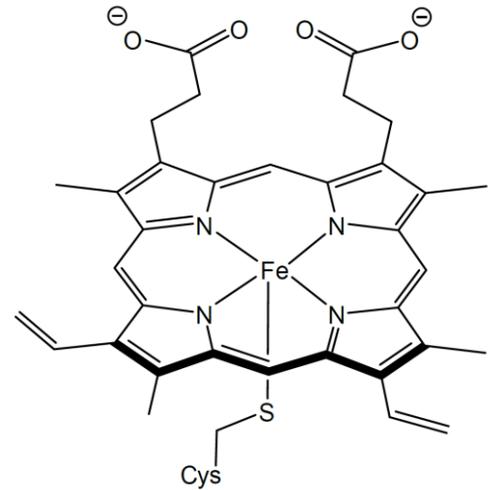
Nitrenoide M[RN-Cl], M[RN-OR]

PhI=NR, N₂=NR, L_nM=NR

Beispiel 2: Fe=O - radikalisch, schrittweise

Cytochrom P450:

Fe(+2/+3/+4)-Porphyrin-Komplex,
Hämgruppe, axial Cysteinat +
H₂O



Name von UV-Vis Absorpt.-Max.
des CO Kompl. 450 nm

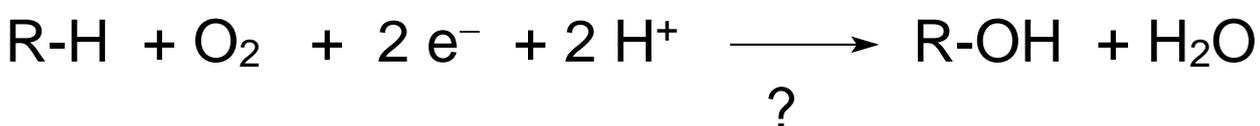
Cytochrom P450 katalysiert Übertragung von O-Atom
aus O₂ auf Kohlenwasserstoffe R-H und RCH=CH₂.

Dabei wird nur ein O Atom aus O₂ oxidativ übertragen,
das andere wird zu H₂O reduziert (eine **Monooxygenase**)

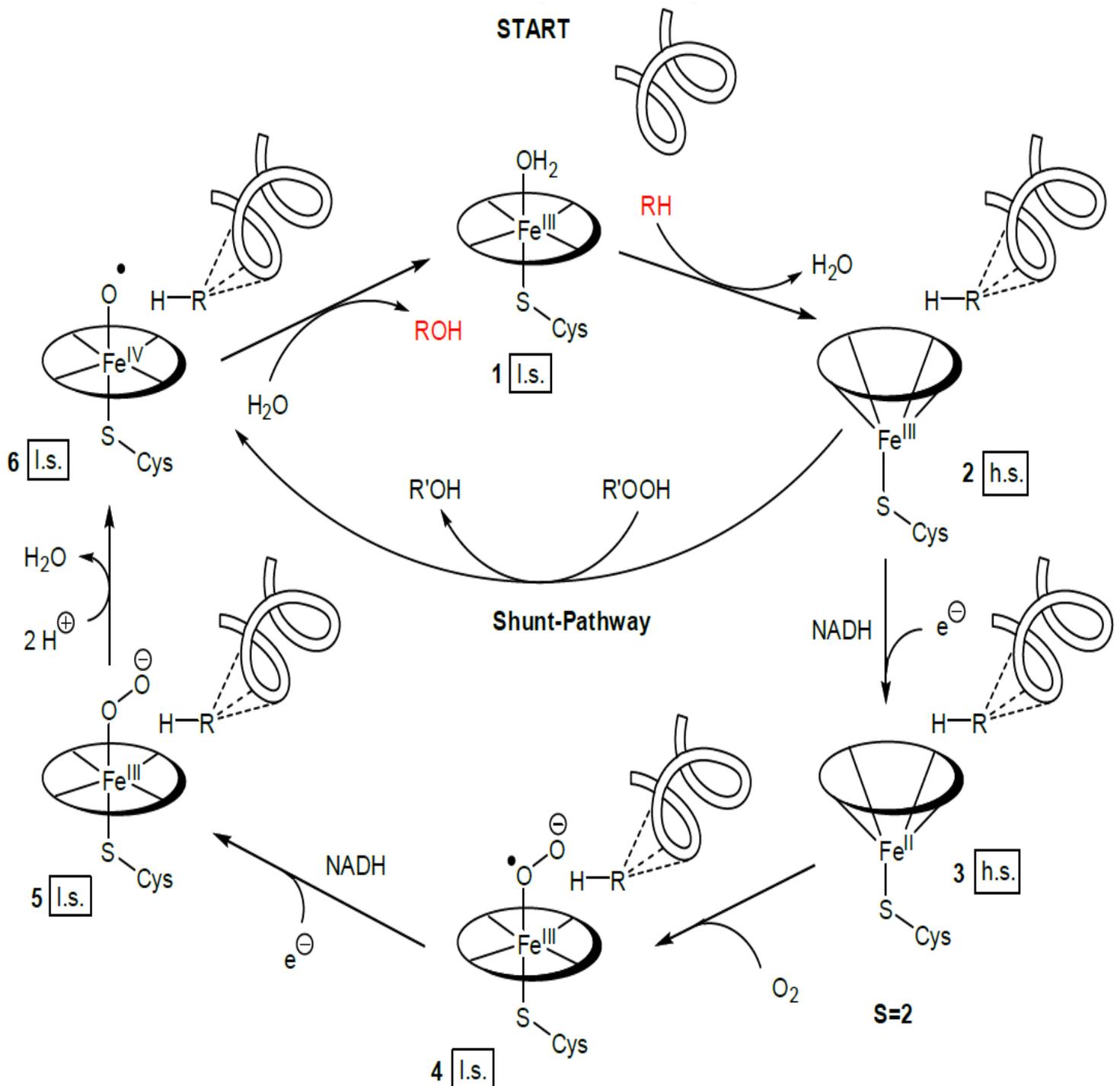
Schrittweiser Mechanismus, entscheidend sind

- Spin-Wechsel zwischen l.s. und h.s. Fe
- Reduktion von **end-on O₂** über [O₂]^{•-} zu [O₂]²⁻
- Redoxaktiver Por-Ligand zur Stabilisierung von Fe(+4)
- Koordinierter NADH-Elektronentransfer + O-Transfer

Katalytischer Kreislauf der physiologisch wichtigen
Stoffwechsel-Reaktion:



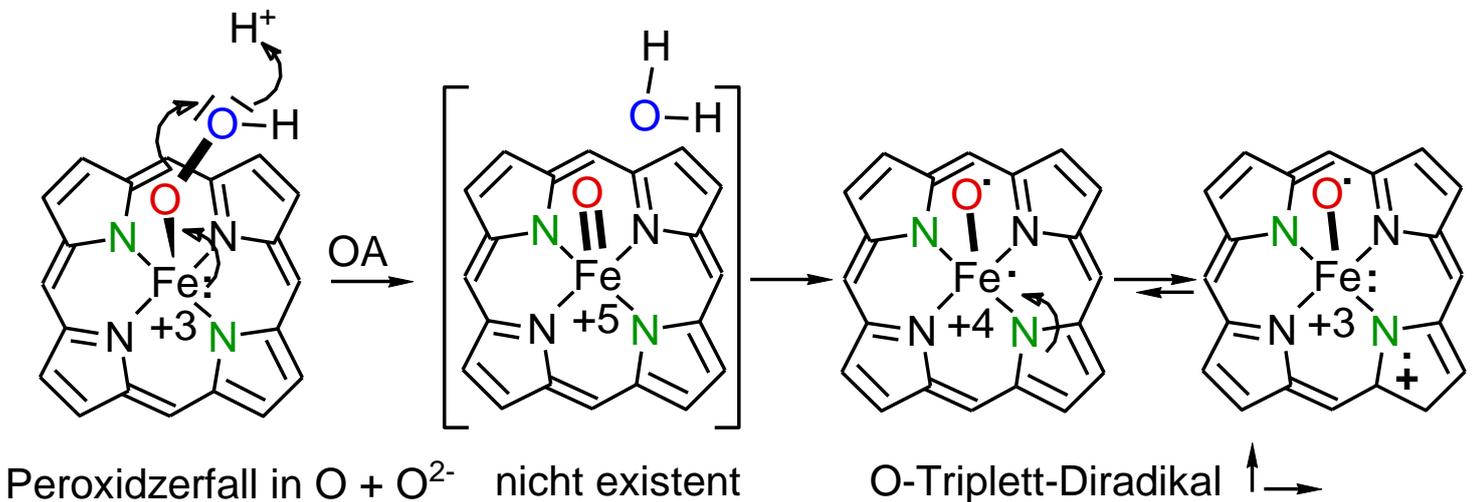
Cytochrom P450 Katalysezyklus:



Zwei besonders interessante Redox-Teilschritte:

1. Generierung, Stabilisierung und Natur der oxidierenden „Fe-O“ Spezies:
 - a) Protonen-vermittelte **Disproportionierung von Peroxid**

- b) Statt Koordination von $[O]^{2-}$ an Fe^{+5} vielmehr Koordination von **Radikal $[O]^{\cdot-}$ an Fe^{+4}** : Die beiden ungepaarten Elektronen befinden sich in **Spinorbitalen orthogonal** zueinander.
- c) Der elektronenreiche Charakter des „**non-innocent**“ $[Por]^{2-}$ Liganden führt zur Stabilisierung von Fe^{4+} durch **Valenzgleichgewicht / Spindelokalisation** auf die gesamte Hämgruppe $[Fe(Por)] \cdot^{(n-1)+} = [Por]^{\cdot-} + Fe^{n+}$
- d) **Reaktives O-Radikal** durch **stabiles Häm-Radikal**



2. Übertragung / Insertion von $[O]$ in C-H **schrittweise** über den **Rebound-Mechanismus**:

