

## Kapitel XX

# Grundlagen der Komplexchemie

### i

**Geschichtliches.** Die erstmalige, um das Jahr 1600 erfolgte Erzeugung eines Komplexes (blaues  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und Messing in Wasser) ist dem deutschen Physiker und Alchemisten Andreas Libavius (1540–1615) zuzuschreiben, wie der Tab. 20.1 entnommen werden kann, welche einige frühzeitig entdeckte, teils nach dem Entdecker (linke Tab.), teils nach der Farbe (rechte Tab.) benannte Komplexe wiedergibt. Alfred Werner (1866–1919, Nobelpreis 1913) fand im Jahre 1893 – nach einer nächtlichen Eingebung, wie er berichtet – erstmals eine »richtige«, bis heute gültige Deutung aller damals im Zusammenhang mit Komplexen aufgefundenen experimentellen Beobachtungen wie z. B. der Zahl der existierenden geometrischen und Spiegelbildisomeren oder der Zahl der in wässrigem Medium vorliegenden freien Ionen (z. B. 4, 3, 2, 0 im Falle von  $[\text{CoCl}_n(\text{NH}_3)_{6-n}]\text{Cl}_{3-n}$  mit  $n = 0, 1, 2, 3$ ). Und zwar postulierte A. Werner in seiner mit der klassischen Valenz- und Strukturlehre brechenden Theorie Hauptvalenzen, welche die Bildung der Verbindungen erster Ordnung (z. B.  $\text{CoCl}_3$  aus Cobalt und Chlor) entsprechend der Wertigkeit (heute Oxidationsstufe) der beteiligten Atome verursachen, sowie Nebenvalenzen, die bei der Bildung der Verbindungen höherer Ordnung (z. B.  $\text{CoCl}_3 \cdot n \text{NH}_3$  aus  $\text{CoCl}_3$  und  $\text{NH}_3$ ) zusätzlich wirksam werden und – entsprechend der Koordinationszahl des Zentralmetalls – die Existenz komplexer Ionen mit oktaedrischer, tetraedrischer oder quadratisch-planarer Ligandenanordnung bedingen (nach der Vor-Werner'schen Lehre wurde  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  etwa durch die Formel  $\text{Cl}_2\text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl}$  wiedergegeben). Die von A. Werner entwickelten Vorstellungen fanden ab 1921 durch röntgenstrukturanalytische Klärung vieler kristalliner Komplexe ihre endgültige Bestätigung. In jüngerer Zeit erfuhr das Werner'sche Konzept der Koordinationsverbindungen (»klassische Komplexe«) insbesondere mit der Entdeckung von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Komplexen sowie Metallclustern (»nicht-klassische Komplexe«) eine wesentliche Erweiterung (vgl. S. 1553, 1559).

Unter »Komplexen« (»Koordinationsverbindungen«)<sup>1</sup> – einem bei Übergangsmetallen (Nebengruppenelementen) häufig anzutreffenden Verbindungstyp – versteht man Moleküle oder Ionen  $\text{ZL}_n$ , in denen an ein ungeladenes oder geladenes Zentralatom Z (»Komplexzentrum« bzw. »Koordinationszentrum«) entsprechend seiner »Koordinationszahl« (»Zähligkeit«)  $n$  mehrere ungeladene oder geladene, ein- oder mehratomige Gruppen L (»Liganden«), die häufig auch als solche existenzfähig sind, angelagert sind (»Ligandenhülle«, »Koordinationsosphäre«, vgl. S. 163). Einige Beispiele sind in Tab. 20.1 aufgelistet. Man spricht hierbei von homoleptischen Komplexen, falls alle Liganden gleichartig sind, anderenfalls von heteroleptischen Komplexen. Die »Komplexbildung« lässt sich im Sinne des auf S. 168 bzw. S. 625 Besprochenen als Lewis-Säure-Base-Reaktion der Lewis-sauren Komplexzentren Z und der Lewis-basischen Liganden (»Donatoren«) :L beschreiben, wobei die sich ausbildenden, für die Komplexeigenschaften (z. B. Struktur, Stabilität, magnetisches und optisches Verhalten) bedeutungsvollen »Komplexbindungen«  $\text{Z:L}$  teils mehr elektrovalenter, teils mehr kovalenter Natur sind.

Ein in neuerer Zeit zunehmend an Bedeutung gewinnender Forschungszweig der »Komplexchemie«, d. h. der Lehre von Synthese, Struktur und Reaktivität der Koordinationsverbindungen, stellt die »Bioanorganische Chemie« dar, welche sich mit der Wirkungsweise (Funktion) der an organische Stoffe der Lebewesen gebundenen anorganischen Elemente befasst (vgl. z. B. Nitrogenase für die Stickstofffixierung (S. 1967), Chlorophyll für die Photosynthese (S. 1449),

<sup>1</sup> complexus (lat.) = Umarmung; coordinare (lat.) = zuordnen.

**Tab. 20.1** Entdecker und Farben einiger im 18. und 19. Jahrhundert dargestellter Komplexe.

Komplexe	Entdecker	Jahr	Entdeckung	Komplexe <sup>a</sup>	Farbe	Präfix <sup>b</sup>
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	Libavius	≈1600	Komplex	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	goldbraun	Luteo-
K[Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> ]	Diesbach	1704	Fe-Komplex	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>3+</sup>	rot	Roseo-
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>	Tassaert	1798	Co-Komplex	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] <sup>2+</sup>	purpur	Purpureo-
[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][PdCl <sub>4</sub> ]	Vauquelin	1813	Pd-Komplex	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup>	orange	Xantho-
K[PtCl <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )] <sup>-</sup>	Zeise	1827	π-Komplex	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl] <sup>+</sup>	<i>cis</i> : violett	Violeo-
[PtCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]- <i>cis</i>	Peyrone	1844	<i>cis-trans</i>		<i>trans</i> : grün	Praseo-
- <i>trans</i>	Reiset	1844	Isomerie	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	<i>cis</i> : gelb	Flavo-
[Cr <sub>2</sub> (ac) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Peligot	1844	M≡M-Bindg.		<i>trans</i> : braun	Croceo-

*a* Viele Cobalt-Komplexe wurden durch F. A. Genth und O. W. Gibbs dargestellt.

*b* Veraltet.

Cytochrome und andere Eisenkomplexe für Redoxprozesse (S. 1966), Adenosintriphosphat als Energiespeicher (S. 1450), *cis*-Platin zur Tumorbekämpfung (S. 2049)). Bzgl. der »Metallorganischen Chemie« vgl. S. 1061.

Nachfolgende Kapitel befassen sich mit Strukturen, Stabilität, Bindungsmodellen (S. 1587) sowie Reaktionsmechanismen (S. 1624) der Koordinationsverbindungen.

# 1 Bau und Stabilität der Übergangsmetallkomplexe

## 1.1 Die Komplexbestandteile

### 1.1.1 Komplexliganden

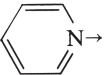
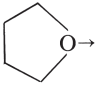
Die Zahl der Liganden, die mit den Übergangsmetallen Komplexe zu bilden vermögen, ist außergewöhnlich groß. Einige wichtige Liganden sind, geordnet nach dem komplexbildenden Ligandenatom (»Ligator«), zusammen mit ihren Symbolen, Namen und Formeln in Tab. 20.2 zusammengestellt (vgl. Abb. 20.5). Die Einteilung der Liganden erfolgt mit Vorteil nach der Zahl ihrer komplexbildenden Atome, mit denen sie sich an ein Zentrum anzulagern vermögen (»Zäh-nigkeit« der Liganden, einzähnige Liganden und mehrzähnige Chelatliganden), und nach der Art und Weise wie diese Anlagerung (»Koordination«) erfolgt.

#### Einzähnige Liganden

**Ligandentypen.** Als einzähnige Liganden können sowohl einatomige Ionen wie Hydrid, Halogenid, Chalkogenid, Nitrid fungieren als auch mehratomige Ionen und Moleküle, die – in aller Regel – ein Donoratom der sechsten bis vierten Hauptgruppe enthalten, z. B. Neutral- oder Aniono-Liganden wie H<sub>2</sub>O, SH<sup>-</sup>, NH<sup>2-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub><sup>-</sup> und deren organische Derivate, Pseudohalogenide wie CN<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, Säurederivate wie Dimethylsulfoxid Me<sub>2</sub>S=O, Dimethylformamid Me<sub>2</sub>NCH=O, Phosphan- und Arsanchalkogenide X<sub>3</sub>E=Y (E = P, As; Y = O, S; X = Cl, OR, NR<sub>2</sub>, Me, Ph; vgl. Tab. 20.2).

**Ligandenkoordination.** Einzähnige Liganden wie Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, NH<sup>2-</sup> bilden mit Metallzentren über (mehr oder weniger polare) 2-Elektronen-2-Zentrenbindungen nicht ausschließlich »einkernige« Komplexe ML<sub>*n*</sub>, in welchen die Neutral- oder Aniono-Liganden jeweils einem Zentralatom oder -ion zugeordnet sind, sondern sie können durch Betätigung zweier Elektronenpaare auch zwei Zentralatome unter Bildung eines »zweikernigen« Komplexes miteinander

**Tab. 20.2** Auswahl einiger wichtiger Komplexliganden. Es wird empfohlen (vgl. Kap. VIII) anionische Liganden durch Anhängen des Buchstabens »o« an den Anionennamen zu benennen, also: »Fluorido« statt Fluoro, »Oxido« statt Oxo, »Cyanido« statt Cyano. Bezüglich der Komplexe vgl. Abb. 20.1a–f, Abb. 20.2g–n, Abb. 20.3a–v und Abb. 20.5.

Donoratom	Liganden Symbol	Namen in Komplexen	Donoratom	Liganden Symbol	Namen in Komplexen	
<b>H</b>	H <sub>2</sub> H <sup>-</sup> BH <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Dihydrogen Hydrido Tetrahydroborato	<b>N</b> Forts.	NCS <sup>-</sup> NCR py bipy phen terpy por pc NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Thiocyanato-N, Isothiocyanato Nitril, Cyanid Pyridin ----- 2,2'-Bipyridyl <sup>a)</sup> 1,10-Phenanthrolin <sup>a)</sup> Terpyridyl <sup>a)</sup> Porphinato, Porphyrinato <sup>a)</sup> Phthalocyanato <sup>a)</sup> Nitrito-N 	
<b>Hal</b>	F <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup> I <sup>-</sup>	Fluoro Chloro Bromo Iodo	<b>N/O</b>	gly <sup>-</sup> salen nta <sup>3-</sup> edta <sup>4-</sup> C lmn	Glycinato <sup>a)</sup> Bis(salicylat)ethylenbis(imin) <sup>a)</sup> Nitrilotriacetat <sup>a)</sup> Ethylen-diamintetraacetat <sup>a)</sup> Kryptanden <sup>a)</sup>	
<b>O</b>	O <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> OH <sup>-</sup> OMe <sup>-</sup> OPh <sup>-</sup> H <sub>2</sub> O Et <sub>2</sub> O THF OCN <sup>-</sup> ONC <sup>-</sup> glyme m-C-n DMSO X <sub>3</sub> PO DMF RCOO <sup>-</sup> acac <sup>-</sup> ox <sup>2-</sup> sal <sup>-</sup> IO <sub>6</sub> <sup>5-</sup> SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Dioxygen Hyperoxo Peroxo Oxo (a–h) Hydroxo Methoxo Phenoxo Aqua, aq Diethylether Tetrahydrofuran ----- Cyanato-O, Cyanato Fulminato-O Glycoldimethylether <sup>a)</sup> Kronenether <sup>a)</sup> Dimethylsulfoxid, Me <sub>2</sub> SO → Phosphanoxid Dimethylformamid, Me <sub>2</sub> NCHO → Carboxylato <sup>a)</sup> (ac = Acetato) Acetylacetonato <sup>a)</sup> Oxalato <sup>a)</sup> Salicylato <sup>a)</sup> Orthoperiodato Sulfito-O Sulfato Sulfato Triflato Nitrito-O Nitrat		<b>P</b>	P <sup>3-</sup> PR <sup>2-</sup> PR <sub>2</sub> <sup>-</sup> PX <sub>3</sub> diphos diop dipamp	Phosphido Phosphandiido Phosphanido Phosphane Diphosphane <sup>a)</sup> chirale Diphosphane (vgl. allg. Text)
<b>S</b>	S <sup>2-</sup> S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> SH <sup>-</sup> H <sub>2</sub> S S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> R <sub>2</sub> SCN <sup>-</sup> X <sub>3</sub> PS SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Thio, Sulfido Disulfido Mercapto (Sulfanido) Sulfan 1,2-Dithiolene <sup>a)</sup> Thiocyanato-S Phosphansulfide Sulfito-S Thiosulfato-S	<b>As</b>	AsX <sub>3</sub> diars triars	Arsane o-Phenylendiarsan <sup>a)</sup> Diethylentriarsan <sup>a)</sup>	
<b>N</b>	N <sub>2</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup> N <sub>3</sub> <sup>3-</sup> N <sub>2</sub> R <sup>-</sup> NR <sub>2</sub> <sup>2-</sup> NR <sub>2</sub> <sup>-</sup> NH <sub>3</sub> en dien trien tn tren dmg <sup>2-</sup> NO NC <sup>-</sup> NCO <sup>-</sup>	Dinitrogen (a–c) Azido Nitrido (l) Diazenido Imido (i, k) Amido Ammin Ethylen-diamin <sup>a)</sup> Diethylen-triamin <sup>a)</sup> Triethylen-tetramin <sup>a)</sup> Propylen-diamin <sup>a)</sup> Tris(2-aminoethylamin) <sup>a)</sup> Dimethylglyoximato <sup>a)</sup> Nitrosyl Cyano-N, Isocyano Cyanato-N, Isocyanato	<b>C</b>	Me Et Pr Bu Cy Vi Ph Bz Mes CO CS CN <sup>-</sup> CNR CNO <sup>-</sup> CR <sub>2</sub> CR π-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> π-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> π-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> π-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> π-Cp π-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> π-C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> π-C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> π-C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> π-C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> π-cot π-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> π-cod	Methyl, CH <sub>3</sub> Ethyl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Propyl, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Butyl, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cyclohexyl, C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Vinyl, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Phenyl, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Benzyl, PhCH <sub>2</sub> Mesityl, Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Carbonyl Thiocarbonyl Cyano-C, Cyano Isonitril, Isocyanid Fulminato-C Alkyliden (m) Alkyliden (n) Ethylen (o) Acetylen (p) Allyl (q) Butadien (r) Cyclopentadienyl, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (s) Benzol (t) Cyclohexadien Cycloheptatrienylum Cycloheptatrien (u) Cycloheptadien Cyclooctatetraen, C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> (v) 1,3,5-Cyclooctatrien 1,5-Cyclooctadien, C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	
			<b>Si, Ge</b> <b>Sn</b>	ER <sub>3</sub> ER <sub>2</sub>	Silyl, Germyl, Stannyl Silylen, Germylen, Stannylen	

verbrücken. In analoger Weise lassen sich mehrere Komplexzentren über Brücken zu »mehrkernigen« (»oligonuklearen«) Komplexen vereinigen (Bildung von Komplexen unterschiedlicher Nuklearität). So vermag ein Oxo-Ligand  $O^{2-}$  zwei Metallkationen gewinkelt (Abb. 20.1a) oder digonal (Abb. 20.1b), drei Metallkationen trigonal-pyramidal (Abb. 20.1d) oder trigonal-planar (Abb. 20.1e), vier Metallkationen tetraedrisch (Abb. 20.1f) oder – in Ausnahmefällen – quadratisch planar, sechs Metallkationen oktaedrisch und acht Metallkationen kubisch zu koordinieren; auch beobachtet man Verbindungen zweier Metallkationen über zwei Oxo-Ionen (Abb. 20.1c).<sup>2</sup>

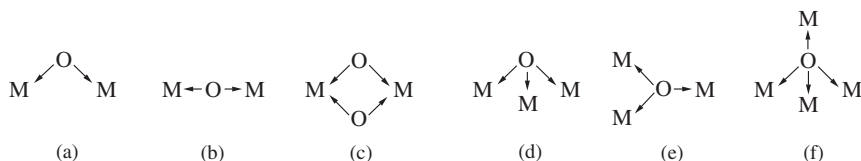


Abb. 20.1

Beispiele für oxoverbrückte Komplexe sind etwa:  $O_3CrOCrO_3^{2-}$  (Abb. 20.1a),  $Cl_5RuORuCl_5^{4+}$  (Abb. 20.1b),  $(H_2O)_2OMo(O)_2MoO(H_2O)_2^{2+}$  (Abb. 20.1c),  $O\{MoO(H_2O)_3\}_3^{4+}$  (Abb. 20.1d),  $O(HgCl)_3^+$  (Abb. 20.1e),  $OBe_4(NO_3)_6$  (Abb. 20.1f),  $OCu_4\{B_{20}O_{32}(OH)_8\}^{2-}$  (quadratisch-planare Koordination),  $O(MoO_3)_6^{2-}$  (oktaedrische Koordination),  $Na_2O$  (kubische Koordination). Man vergleiche hierzu auch das auf S. 1354 über Isopolyoxo-Ionen Besprochene. Entsprechend  $O^{2-}$  können etwa  $NR^{2-}$ ,  $N^{3-}$ ,  $CR_2^{2-}$ ,  $CR_3^{3-}$  mehrere Metallzentren verbrücken. Oligonukleare Komplexe stellen im Sinne des Übergangs:



Zwischenglieder auf dem Wege von niedermolekularen Komplexen  $ML_n$  zu hochmolekularen Verbindungen (Salzen)  $MX_n$  dar (bzgl. des Übergangs: Metallkomplexe  $\rightleftharpoons$  Metallcluster  $\rightleftharpoons$  Metalle vgl. S. 1439). Verbindungen  $MX_n$  wie  $Li_2O$ ,  $CuO$  (s. dort) kann man hiernach als »polynukleare Komplexe« beschreiben.

Liganden vermögen durch » $\pi$ -Hinbindungen« im Sinne von  $M \leftarrow L$  (vgl. S. 1591) auch mehr als zwei Elektronen für eine Koordinationsbindung zur Verfügung zu stellen (Ausbildung von Mehrfachbindungen), z. B. die Liganden  $O^{2-}$  und  $NR^{2-}$  vier oder sechs Elektronen (Abb. 20.2g–k; Bildung von Oxo- und Imino-Komplexen), der Ligand  $CR_2^{2-}$  vier Elektronen (Abb. 20.2m; Bildung von Alkyliden- bzw. Carben-Komplexen), die Liganden  $N^{3-}$  und  $CR_3^{3-}$  sechs Elektronen (Abb. 20.2l, n; Bildung von Nitrido- und Alkyldin- bzw. Carbin-Komplexen). Entsprechendes gilt für die Gruppenhomologen dieser Liganden ( $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $PR^{2-}$ ,  $AsR^{2-}$ ,  $SiR_2^{2-}$ ,  $GeR_2^{2-}$ ,  $P^{3-}$ ,  $As^{3-}$ ,  $SiR^{3-}$  usw.)<sup>2</sup>.

Umgekehrt vermögen eine Reihe von Liganden mit elektronenleeren  $\pi^*$ -Orbitalen (z. B.  $CO$ ,  $CN^-$ ,  $CNR$ ) oder d-Orbitalen (z. B.  $PR_3$ ,  $AsR_3$ ,  $SR_2$ ) Mehrfachbindungen durch » $\pi$ -Rückbindungen« im Sinne von  $M \rightleftharpoons L$  auszubilden.

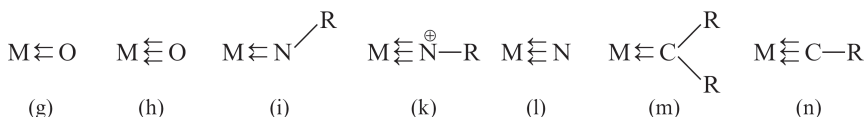


Abb. 20.2

<sup>2</sup> In den Formeln sind die gemäß  $M + :L \rightarrow M \leftarrow L$  zustande kommenden »Koordinationsbindungen« in vereinfachender Weise durch Pfeile symbolisiert, deren wahre Bedeutung in späteren Unterkapiteln erhellt wird. Vgl. hierzu auch »Hapto-Symbol«  $\eta^n$ , S. 2174, 2400.

Als Beispiele für Komplexe mit Metall-Ligand-Mehrfachbindungen seien etwa genannt:  $\text{Cl}_4\text{TiO}^{2-}$ ,  $\text{Cl}_3\text{VO}$ ,  $\text{Cl}_4\text{MO}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}, \text{Os}$ ),  $\text{MO}_4^{n-}$  ( $\text{M}$  z.B.  $\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{Os}$ ),  $\text{Cl}_3\text{VNSiMe}_3$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TaNbBu}$ ,  $\text{porCrN}$ ,  $\text{Cl}_4\text{MoN}^-$ ,  $\text{Cl}_5\text{WNiPr}^-$ ,  $\text{F}_3\text{ReNCl}$ ,  $\text{O}_3\text{OsN}^-$ ,  $\text{Cp}_2\text{MeTaCH}_2$ ,  $(\text{CO})_5\text{WCMe}(\text{OPh})$ ,  $\text{Cp}_2\text{WCHPh}$ ,  $(\text{CO})_4\text{BrCrCPh}$ ,  $(t\text{BuO})_3\text{WCPh}$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ .

Die Koordination der Lewis-basischen Liganden an die Lewis-sauren Metallzentren kann außer über nicht-bindende ( $n$ -) Elektronenpaare (Bildung von » $n$ -Komplexen« mit elektrovalenten bis kovalenten Komplexbindungen) auch über bindende  $\pi$ -Elektronenpaare erfolgen, falls die Liganden wie Sauerstoff  $\text{O}_2$  (S. 385), Ketone  $\text{R}_2\text{CO}$ , Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$ , Schwefeldioxid  $\text{SO}_2$  usw. über  $\pi$ -Bindungen verfügen (Bildung von » $\pi$ -Komplexen« mit kovalenten Komplexbindungen). Entsprechendes gilt für praktisch alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe wie etwa den 2-Elektronendonator Ethylen (Abb. 20.3o), den 2- (bzw. auch 4-) Elektronendonator Acetylen (Abb. 20.3p), die 4-Elektronendonatoren Allyl-Anion und Butadien (Abb. 20.3q, r), die 6-Elektronendonatoren Cyclopentadienyl-Anion, Benzol und Heptatrien (Abb. 20.3s, t, u) sowie den 8- (meist jedoch nur 4-) Elektronendonator Cyclooctatetraen (Abb. 20.3v) (für Verbindungsbeispiele vgl. S. 2173f)<sup>2</sup>.

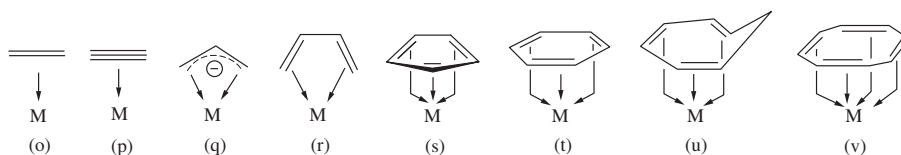


Abb. 20.3

Außer über  $n$ - und  $\pi$ -Elektronenpaare werden Liganden darüber hinaus auch über  $\sigma$ -Elektronenpaare an Metallzentren unter Ausbildung von 2-Elektronen-3-Zentrenbindungen koordiniert (Bildung von  $\sigma$ -Komplexen mit Einfachbindungen kovalenter Moleküle  $\text{X}-\text{Y}$ ; vgl. hierzu Bindungsverhältnisse in Borwasserstoffen, S. 1236). So vermag sich molekularer Wasserstoff – wie in Abb. 20.4w veranschaulicht (vgl. S. 2072) – »side-on« an Metalle unter Bildung von Dihydrogen-Komplexen anzulagern (Verbindungsbeispiele:  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{W}(\text{H}_2)]$ ,  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{H})_2\text{Ru}(\text{H}_2)]$ ,  $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{H})_2\text{Ir}(\text{H}_2)_2]$ ). Ebenso gehen  $\sigma$ -Elektronenpaare bestimmter  $\text{CH}$ -Gruppen eines mit einem Übergangsmetall verknüpften organischen Liganden mit dem betreffenden Metall gemäß Formelbild (Abb. 20.4x) zusätzliche Bindungsbeziehungen ein, die nach einem Vorschlag von M. L. H. Green als agostisch<sup>3</sup> bezeichnet werden (vgl. S. 2169). Analoges gilt für andere Element-Wasserstoff-Gruppen (z. B.  $\text{SiH}, \text{NH}$ ) in Übergangsmetallkomplexen (vgl. S. 2173). Des weiteren beobachtet man Beziehungen vom Typ (Abb. 20.4y) zwischen Übergangsmetallkomplexen  $\text{L}_n\text{MH}$  und  $\text{ML}_n$  (z. B.  $(\text{CO})_5\text{CrHCr}(\text{CO})_5^-$ ), wobei die  $\text{MHM}$ - wie die  $\text{BHB}$ -Dreizentrenbindungen (S. 1235) gewinkelt sind. Auch vermag Wasserstoff mehrere Metallzentren zu verbrücken, z. B. 3  $\text{Rh}$ -Atome in  $[(\pi\text{-cod})\text{RhH}]_4$  ( $\pi\text{-cod})\text{Rh}$  und  $\text{H}$  abwechselnd in den Ecken eines Würfels) oder 6  $\text{Co}$ -Atome in  $[(\text{CO})_{15}\text{Co}_6\text{H}]^-$  ( $\text{H}$  inmitten eines  $\text{Co}_6$ -Oktaeders).

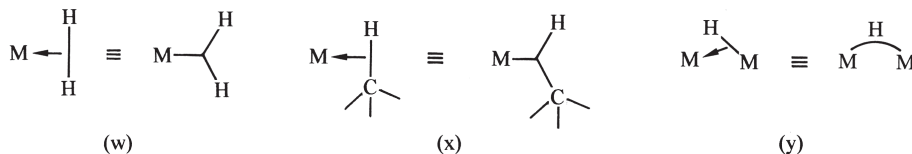


Abb. 20.4

<sup>3</sup> agostos (griech.) = einhaken, umranken; chelae (lat.) bzw. chele (griech.) = Krepsschere.

Schließlich kennt man Verknüpfungen zweier Komplexzentren über zwei, drei oder gar vier Wasserstoffbrücken (z. B.  $(\text{CO})_4\text{Re}(\text{H})_2\text{Re}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_3)\text{IrCp}^*$  mit  $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$ ,  $(\text{PR}_3)_2\text{H}_2\text{Re}(\text{H})_4\text{ReH}_2(\text{PR}_3)_2$ )<sup>4</sup>.

### Mehrzählige Liganden: Chelatliganden

Ligandentypen (vgl. Tab. 20.2 und Abb. 20.5). Viele bekannte Donatoren wirken als zweizählige Liganden und lagern sich gleichzeitig mit zwei Ligatoren an Komplexzentren unter Bildung von »Chelatkomplexen« mit  $n$ -gliedrigen »Chelatringen« an<sup>3</sup>. Unter letzteren sind fünf-gliedrige Chelatringe besonders stabil. Zu ihrem Aufbau verwendet man häufig Liganden mit YCCY-Gerüst, z. B.  $\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y}$ ,  $\text{Y}-\text{CR}=\text{CR}-\text{Y}$ ,  $\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{Y}$ ,  $\text{Y}-\text{CO}-\text{CO}-\text{Y}$ ,  $\text{Y}=\text{CR}-\text{CR}=\text{Y}$  (Y u. a. OR, NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub>, O, S, NR; vergleiche Abb. 20.5 erste und zweite Reihe). Rein anorganische, mit Metallionen unter Bildung fünf-gliedriger Ringe reagierende Chelatliganden stellen etwa  $\text{S}=\text{S}-\text{S}-\text{S}^-$ ,  $\text{S}=\text{N}-\text{S}-\text{S}^-$  oder  $\text{S}=\text{N}-\text{S}-\text{NH}^-$  dar (vgl. S. 678). Ähnlich den fünf-gliedrigen Ringen weisen die sechsgliedrigen Chelatringe, die etwa mit Propylen-diamin pn, Acetylacetonat acac oder Salicylat sal, d. h. Liganden mit YCCCY-Gerüst entstehen (Abb. 20.5), nur geringe Ringspannung auf und zeigen deshalb eine hohe Bildungstendenz. Doch finden sich auch viele Komplexe mit Chelatringen anderer Größe. Beispielsweise entstehen mit Disauerstoff O<sub>2</sub>, Peroxid O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, Ethylen H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>, Acetylen HC≡CH und vielen entsprechenden Liganden dreigliedrige Chelatringe (vgl. Abb. 20.3o, p) mit Anionen von Elementsauerstoff-säuren H<sub>m</sub>EO<sub>n</sub> (z. B. ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>), mit Anionen von Carbonsäuren RCOOH und Dithiocarbonsäuren RCSSH oder mit Methanderivaten wie CH<sub>2</sub>(PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> viergliedrige Chelatringe (vgl. Abb. 20.5: XCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, diphos).

Zweizählige Liganden mit YCCY-Gerüst wie glyme, en, diphos, pn (vgl. Abb. 20.5) weisen eine hohe Flexibilität auf, während Liganden wie diars oder phen (vgl. Abb. 20.5) mit starr in ein Atomgerüst eingebundenen Donoratomen unflexibel sind, was Konsequenzen hinsichtlich Stabilität und Struktur haben kann (vgl. S. 1568). Analoges trifft – mehr oder weniger ausgeprägt – für alle höherzähligen Liganden zu. So sind unter den drei- und vierzähligen Liganden zwar dien, triars und trien (Abb. 20.5) noch einigermaßen flexibel und stereochemisch weniger anspruchsvoll, wogegen komplexgebundene Liganden wie terpy, salen oder Makrocyclen des Typs por und pc (vgl. Abb. 20.5) als sehr starre Donatoren das Komplexzentrum in eine Ebene mit den drei oder vier Donoratomen zwingen und Tripod-Liganden (vgl. Abb. 20.5) trigonal-pyramidale Anordnungen bevorzugen. Fünf-, sechs-, sieben- und achtzählige Liganden stellen etwa der Kronenether 18-C-6, das Komplexion edta<sup>4-</sup> sowie die Kryptanden C221 und C222 (vgl. Geschichtliches) dar (vgl. Abb. 20.5).

Die mehrzähligen Donatoren haben als Komplexliganden vielfach praktische Bedeutung in Labor, Technik und Natur. So dient etwa salen (Abb. 20.5) zur Synthese sauerstoffübertragender Komplexe. Mehrzählige chirale Diphosphane wie »dipamp« PhRP\*–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–P\*RPh (R = *o*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) und »diop« Ph<sub>2</sub>P–CH<sub>2</sub>–C\*H–C\*H–CH<sub>2</sub>–PPh<sub>2</sub><sup>+</sup> (□ = –OCMe<sub>2</sub>O–) finden als Liganden in Metallkomplexen Verwendung, mit denen der stereospezifische Verlauf einer Synthese katalysiert werden soll. Kronenether und Kryptanden (Abb. 20.5), die u. a. mit Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen M<sup>n+</sup> stabile Chelatkomplexe bilden, können zum Auflösen von Salzen MX oder MX<sub>2</sub> (X = Halogen, Pseudohalogen usw.) in organischen Medien genutzt werden (vgl. S. 1524). In analoger Weise dienen Komplexone wie nta<sup>3-</sup> (Abb. 20.5, Anm. i) oder edta<sup>4-</sup> (Abb. 20.5), die mit einer Reihe von Metall-Ionen stabile Komplexe bilden, zur analytischen Bestimmung dieser Ionen durch Titration (S. 1568). Abkömmlinge des Porphins (Abb. 20.5) fungieren im Blutfarbstoff, Cytochromen, Blattgrün bzw. Vitamin B<sub>12</sub> als Liganden für Eisen-, Magnesium- bzw. Cobalt-Ionen (s. dort). Ebenso wird in der Natur von den Organismen das Komplexbildungsvermögen der  $\alpha$ -Aminosäuren (vgl. Abb. 20.5 (gly) und S. 1058) und daraus hervorgehender Oligo- und Polypeptide (Eiweißstoffe), der Nucleobasen und Nucleotide (S. 1058), der Zucker und Polysaccharide (S. 1051), der Polycarbonsäuren usw. genutzt. So

spielen etwa Komplexe von Alkalimetall-Ionen mit Phosphorproteinen als vielzähligen Liganden eine wichtige Rolle beim Transport dieser Kationen durch Membranen (»Natrium-Pumpe«, S. 1050).

**Ligandenkoordination.** Für die Koordination der Chelatliganden an Metallzentren gilt im Wesentlichen das auf S. 1553 im Zusammenhang mit der Koordination einzähliger Liganden Besprochene.

## 1.1.2 Komplexzentren

Eine charakteristische Eigenschaft der Komplexzentren stellt die – mit dem betreffenden Übergangsmetall und seiner Oxidationsstufe gegebene – Anzahl  $x$  von Elektronen in der d-Valenzschale (»Elektronenkonfiguration«) dar. Sie wird durch das Symbol  $d^x$  zum Ausdruck gebracht, wobei die fünf d-Orbitale in normalen Fällen (»high-spin« Komplexe) bis zur Schalenhalbbesetzung zunächst einzeln, dann doppelt, in speziellen Fällen (»low-spin« Komplexe) bereits vor Schalenhalbbesetzung doppelt mit Elektronen gefüllt werden (für Einzelheiten vgl. S. 1591). Die Elektronenkonfiguration bestimmt ihrerseits das auf den S. 1594 und S. 1609 näher besprochene magnetische und optische Verhalten der Komplexe, da die Größe des Paramagnetismus einer Koordinationsverbindung mit der Anzahl ungepaarter Verbindungselektronen zusammenhängt, und die Lichtabsorption (Farbe) von Komplexen u. a. auf einer Anregung von d-Elektronen in energiereichere d-Zustände beruht.

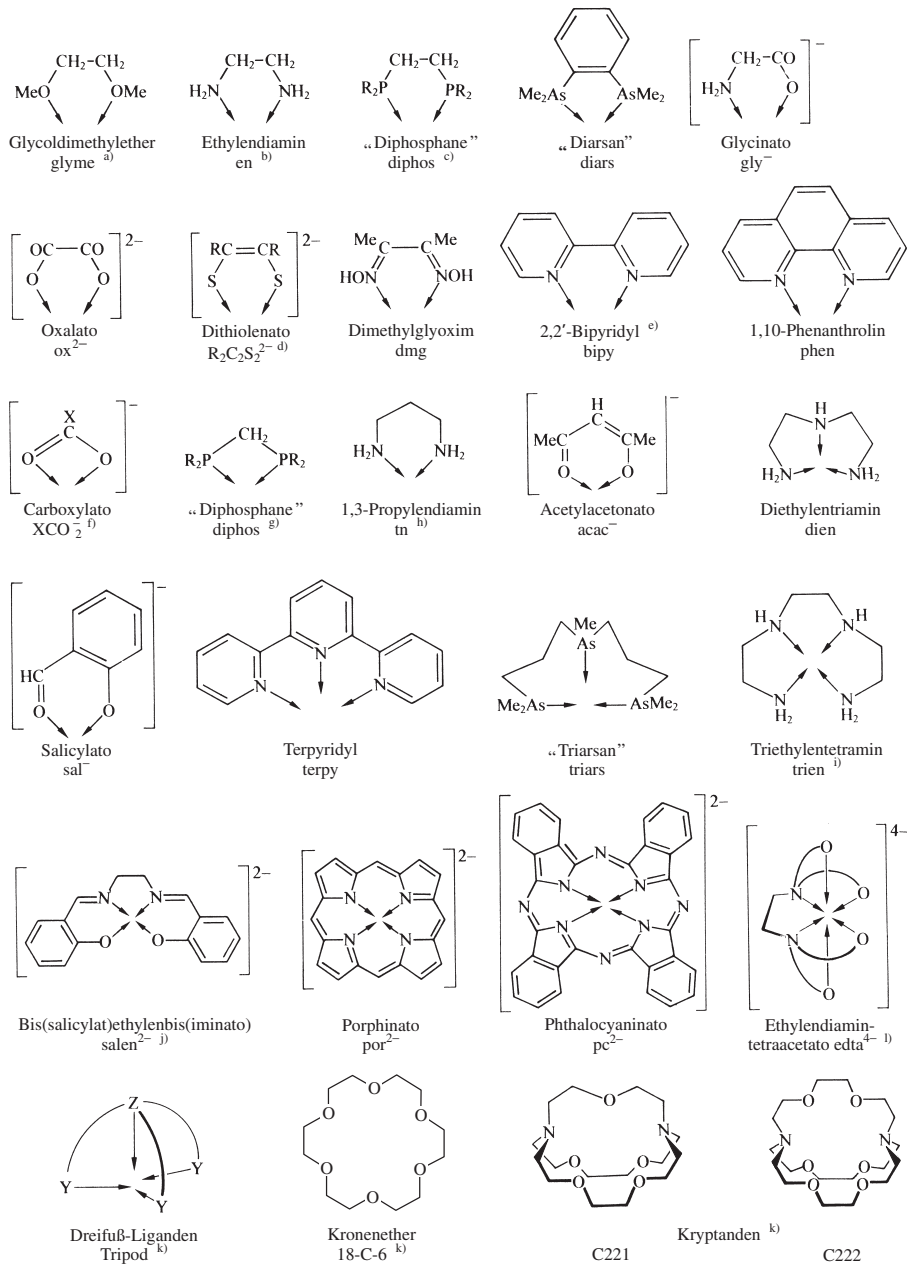
Eine Einteilung der Komplexzentren erfolgt zweckmäßigerweise nach der Zahl von Metallatomen, welche das Komplexzentrum bilden (»einatomige Metallzentren«, »mehratomige Metallclusterzentren«).

### Einatomige Metallzentren

Bei den meisten Übergangselementen ist die Fähigkeit zur Ausbildung vieler Oxidationsstufen sehr ausgeprägt (vgl. Oxidationsstufenspannweite, S. 1542); auch kommen den Elementen in ihren einzelnen Oxidationsstufen in der Regel mehrere Koordinationszahlen zu. Infolgedessen ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten zur Komplexbildung.

**Oxidationsstufen.** Der auf S. 239 eingeführte, sehr nützliche und vielseitig anwendbare Begriff der Oxidationsstufe ist ableitungsgemäß nur ein fiktiver. Tatsächlich lässt sich die Frage nach der Oxidationsstufe eines Komplexzentrums häufig nur mit einer gewissen Willkür beantworten. Gut definiert ist sie im Allgemeinen bei großem Elektronegativitätsunterschied von Komplexzentrum und Liganden, also etwa bei Komplexen wie  $MO_n^{m-}$ ,  $MF_n$ ,  $MCl_n$ . In anderen Fällen legt man die Oxidationsstufe der Liganden und damit auch die der Komplexzentren einfach fest (z. B.  $-I$  für H oder  $\pm 0$  für CO; hierdurch erhält Rhenium im Hydrid  $ReH_9^{2-}$  die Oxidationsstufe  $+VII$  (!) und im Carbonylmetallat  $[Re(CO)_4]^{3-}$  die Oxidationsstufe  $-III$  (!)). Erschwert wird die Festlegung der Oxidationsstufe eines Komplexzentrums insbesondere dann, wenn sich zwischen diesem und seinen Liganden zusätzliche » $\pi$ -Hinbindungen« bzw. » $\pi$ -Rückbindungen« ausbilden (S. 1553, 1590), was gegebenenfalls zu einer mehr oder weniger vollständigen Reduktion bzw. Oxidation des Zentralmetalls führt.

Beispielsweise können Imino-Liganden NR in Komplexen  $[L_nMNR]$  in Form von Imiden  $NR^{2-}$  als 6-Elektronendonatoren bzw. in Form von Nitreten NR als 4-Elektronendonatoren wirken (vgl. Abb. 20.2k und i), wobei die Oxidationsstufe von M in ersteren Fällen um 2 Einheiten positiver ist (»Imidokomplexe«; lineare MNR-Gruppe) als in letzteren Fällen (»Nitretenkomplexe«; gewinkelte MNR-Gruppe). Analoges gilt für  $CR_2$ - und CR-Liganden, welche Komplexe mit höher oxidierten Zentren (»Alkyliden«- oder »Alkylidinkomplexe« mit  $CR_2^{2-}$  oder  $CR^{3-}$ -Liganden) oder solche mit um 2 oder 3 Einheiten weniger oxidierten Zentren bilden können (»Carben«- oder »Carbinkomplexe« mit neutralen  $CR_2$ - oder CR-Liganden). Auch lassen sich Nitrosyl-Komplexe mit linearen bzw. gewinkelten MNO-Gruppen so beschreiben, als wären sie



**Abb. 20.5** Mehrzählige Komplexliganden. a) glyme = DME (Dimethoxyethan); diglyme, triglyme = MeO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Me (*n* = 2, 3). – b) tmeda, tmen = Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>. – c) dmpe (R = Me), depe (Et), dppe (Ph). – d) Salze der Vinylendithiole HS–CR=CR–SH mit R zum Beispiel H, Ph, CN, CF<sub>3</sub>. Eingesetzt auch in Form von Dithiodiketonen S=CR–CR=S (»Dithiolene«). – e) Auch 2,2'-Dipyridyl (dipy). – f) Formiato (X = H), Acetato ac<sup>-</sup> (Me), Carbonato (O), Carbamato (NR<sub>2</sub>) sowie Thio-Analoga XCSO<sup>-</sup>, XCS<sub>2</sub><sup>-</sup>. – g) dmpm (R = Me), depm (Et), dppm (Ph). – h) Trimethylendiamin. – i) tren = N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; nta<sup>3-</sup> = N(CH<sub>2</sub>CO–)<sub>3</sub>; np<sup>3</sup> = N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; pp<sup>3</sup> = P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. – j) Salen gehört zur Klasse der »Azomethine« (»SchiffBasen«) R<sub>2</sub>C=NR', unter denen insbesondere die aus mehrzähligen Aldehyden (z. B. sal) und Aminen (z. B. en, dien, trien; vgl. Abb. 20.5) gewinnbaren Spezies als Komplexliganden vielfach Verwendung finden. – k) Man bezeichnet die ringförmigen, aus –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O– oder verwandten Baueinheiten zusammengesetzten Kronenether durch den Wortstamm Krone oder das Symbol C, dem man die Zahl der Ringatome voraus-, die Zahl der Sauerstoffatome nachstellt. Die Kryptanden bestehen häufig aus zwei N-Atomen, die über drei Henkel des Typus (–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>– miteinander verbunden sind. Man symbolisiert sie durch den Buchstaben C, dem man die Anzahl von O-Atomen im ersten, zweiten und dritten Henkel in Form von drei Zahlen anfügt. – l) □ = –CH<sub>2</sub>–CO–.



aus  $Mn^+$  bzw. aus  $M^{(n-2)+}$  und den 4- bzw. 2-Elektronendonatoren  $NO^-$  bzw.  $NO^+$  aufgebaut. Unterschiedliche Formulierungen sind darüber hinaus für Komplexe mit  $\pi$ -Liganden möglich (z. B.:  $M(C_5H_5)_2 = M^{2+} + 2 C_5H_5^-$  oder  $M + 2 C_5H_5$ ).

Andererseits könnte der »Dithiolenkomplex«  $Re(S_2C_2R_2)_3$  formal die Bestandteile  $Re(0)$  und  $S=CR-CR=S$  (1,2-Dithioketon) oder – nach Elektronenrückkoordinierung seitens Rhenium –  $Re(VI)$  und  $^-S-CR=CR-S^-$  (Ethylen-1,2-dithiolat) enthalten. Tatsächlich liegt ein Zwischenzustand in Komplexen mit dem »tückischen« Liganden SCRCRS vor. In analoger Weise lassen sich  $\alpha, \alpha'$ -Bi-pyridinkomplexe unterschiedlich beschreiben, nämlich als Komplexe von  $M^{n+}$ ,  $M^{(n+1)+}$  oder  $M^{(n+2)+}$  mit  $bipy^+$ ,  $bipy$  oder  $bipy^-$ . Da Metallzentren keine hohen negativen Ladungen vertragen, wandern wohl auch in hochgeladenen Carbonylmetallaten wie  $[Re(CO)_4]^{3-}$  Ladungseinheiten zu den Carbonyl-Liganden, sodass derartige Komplexe keine Metallzentren besonders niedriger Oxidationsstufe enthalten.

Die Stabilität der Oxidationsstufen von Übergangsmetallzentren in Komplexen wird durch die Liganden wesentlich beeinflusst. So setzt etwa die Wirkung von Liganden wie  $O^{2-}$ ,  $NR^{2-}$ ,  $N^{3-}$  usw. als 4- oder 6-Elektronendonatoren (Ausbildung von  $\pi$ -Hinbindungen; Abb. 20.2g–l) elektronenleere d-Zustände geeigneter Symmetrie, d. h. eine kleine Zahl von d-Valenzelektronen und damit in der Regel höher oxidierte Komplexzentren voraus. In der Tat weisen die Übergangsmetalle in der überwiegenden Zahl von Oxo-, Imino- und Nitrido-Komplexen  $d^0$ -,  $d^1$ - oder  $d^2$ -Elektronenkonfigurationen auf. Umgekehrt bedingen  $\pi$ -Rückbindungen eine hohe Zahl von d-Valenzelektronen, d. h. Übergangsmetallzentren in niedrigen Oxidationsstufen.

Zu ähnlichen Folgerungen hinsichtlich der durch Liganden beeinflussten Stabilität von Oxidationsstufen der Komplexzentren führen auch Lewis-Säure-Base-Betrachtungen: Die Weichheit (Härte) des Lewis-aciden Zentrums von Übergangsmetallkomplexen wächst mit fallender (steigender) Oxidationsstufe und zunehmender (abnehmender) d-Valenzelektronenzahl (vgl. HSAB-Prinzip, S. 275). Demgemäß werden innerhalb einer Periode von links nach rechts Nebengruppenelemente der gleichen Oxidationsstufe (z. B. Sc(III), Ti(III), V(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III), Ni(III), Cu(III)) weicher, Nebengruppenelemente mit gleicher d-Valenzelektronenzahl (z. B. Sc(III), Ti(IV), V(V), Cr(VI), Mn(VII)) härter. Innerhalb einer Elementgruppe nimmt die Weichheit (Härte) der Metalle gleicher Oxidationsstufe von oben nach unten zu (ab). Übergangselemente in hoher Oxidationsstufe (wenig d-Valenzelektronen) bilden als harte Lewis-Säuren mit harten Lewis-Basen wie  $F^-$  oder  $O^{2-}$  Komplexe (z. B.  $MF_n$ ,  $MO_n^{m-}$ ), während d-Valenzelektronen-reiche Übergangsmetalle (niedrige Oxidationsstufen) als weiche Lewis-Säuren umgekehrt mit weichen Lewis-Basen wie CO,  $CN^-$ ,  $PR_3$ , Alkenen, Alkinen zu Komplexen zusammentreten (z. B.  $M(CO)_n^{m-}$ ). Die Koordination von Übergangsmetallen mittlerer d-Valenzelektronenzahl wird weniger durch die Ligandenweichheit und -härte bestimmt.

**Koordinationszahlen.** In Übergangsmetallkomplexen  $ML_n$  weisen die Zentren in bisher bekannten Fällen Koordinationszahlen (Zähligkeiten)  $n$  von zwei bis zwölf auf. Bezieht man gasförmige und metallorganische  $n$ -Komplexe mit in die Betrachtung ein, so lässt sich auch die Koordinationszahl 1 beobachten (z. B. gasförmiges  $CuX$ ,  $X = \text{Halogen}$ ;  $M$  (Mesityl)?,  $M = Cu, Ag$ ), berücksichtigt man andererseits metallorganische  $\pi$ -Komplexe, so findet man zudem Koordinationszahlen im Bereich 13–16. Die Zuordnung der Zahl von Koordinationsstellen  $\pi$ -gebundener Liganden bereitet allerdings insofern gewisse Schwierigkeiten, als jeder Ligand gezählt werden kann (z. B. 2, 3, 4, 5, 6 Ligatoren im Falle von Ethylen, Allyl, Butadien, Cyclopentadienyl, Benzol) oder nur jedes für die Komplexbindung genutzte Elektronenpaar (z. B. 1, 2, 3 Elektronenpaare im Falle von Ethylen, Butadien, Benzol). Schließlich kann man  $\pi$ -Liganden wie das Allyl-Anion, das Benzol, das Cyclooctatetraen auch als 4-, 6-, 8-Elektronendonator klassifizieren und diese Liganden ähnlich wie andere Mehrelektronendonatoren (z. B.  $NH^+$ ,  $N^{3-}$ ) einfach zählen.

Koordinationszahlen  $< 4$  (»niedrige Koordinationszahlen«) beobachtet man bei den Übergangsmetallen vergleichsweise selten. In der Regel bilden sich Komplexe mit zwei- oder drei-

zähligem Zentralmetall nur bei deren Koordination mit sehr sperrigen Liganden. Von einigen  $d^{10}$ -konfigurierten Metallen (insbesondere  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Hg^{2+}$ ) sind – als Folge relativistischer Effekte (S. 372) – allerdings auch Komplexe  $ML_2$  mit »kleinen« Liganden L wie  $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $NH_3$  bekannt. Die »mittleren Koordinationszahlen« 4–6 sind demgegenüber sehr häufig anzutreffen (die meisten Komplexe haben die Zusammensetzung  $ML_6$ ). Koordinationszahlen  $> 6$  (»hohe und höchste Koordinationszahlen«) werden wiederum seltener und nur unter besonderen Bedingungen aufgefunden. Beispielsweise beobachtet man die Achtfachkoordination bevorzugt bei drei- bis fünfwertigen Übergangsmetallen der zweiten und dritten Übergangsperiode in der II. bis VI. Nebengruppe, die Neunfachkoordination bei dreiwertigen Lanthanoiden und Actinoiden (vgl. Tab. 20.5 und Tab. 36.5).

Das Auftreten hoher und höchster Koordinationszahlen in Komplexen aus Metallzentren und Nichtmetallliganden ist an einige Voraussetzungen gebunden (bzgl. der Komplexe mit Metallliganden vgl. S. 1731, 1741): (i) Die Größe des Komplexzentrums M und der Liganden L muss eine Aneinanderlagerung der Komplexbestandteile zu  $ML_n$  räumlich erlauben (bezüglich des Zusammenhangs der Koordinationszahlen mit den Radienverhältnissen der Komplexpartner vgl. S. 138). Hiernach treten hohe und höchste Koordinationszahlen insbesondere bei den schweren und nicht zu hoch geladenen Übergangsmetallen auf (der Radius von Übergangsmetallen nimmt mit steigender Periode zu, mit wachsender Oxidationsstufe ab). Die Liganden müssen zugleich möglichst klein (z. B.  $F^-$ ,  $H_2O$ ,  $NCS^-$ ,  $CN^-$ ,  $CNR$ ) oder kompakt sein. Aus letzterem Grunde stabilisieren mehrzählige Liganden hohe Koordinationszahlen besser als einzählige (höher als neunzählige Komplexzentren wurden bisher nur in Komplexen mit mehrzähligen Liganden beobachtet). – (ii) Die Anziehungskräfte Metall/Ligand müssen stärker sein als die Abstoßungskräfte Ligand/Ligand. Hohe und höchste Koordinationszahlen sind hiernach unvereinbar mit Komplexzentren zu kleiner Oxidationsstufe (tatsächlich beobachtet man insbesondere bei  $d^{10}$ -Konfiguration niedrigwertiger Metalle Zwei- und Dreifachkoordination, vgl. Tab. 20.5). – (iii) Mit der Anlagerung der  $n$  Liganden L an ein Komplexzentrum müssen dessen Ladungen gerade ausgeglichen werden (Elektroneutralitätsprinzip). Demgemäß dürfen Liganden L in Komplexen  $ML_n$  nicht zu hoch geladen und nicht sehr polarisierbar sein, falls ein großes  $n$  erwünscht ist. Oxoliganden  $O^{2-}$  neutralisieren positiv-geladene Komplexzentren etwa so erheblich, dass in der Regel nur Komplexe des Typs  $MO_4^{m-}$  mit vierzähligem Zentralmetall gebildet werden. Auch ist die Koordinationszahl eines Zentralmetalls bestimmter Oxidationsstufe im Allgemeinen kleiner hinsichtlich Chlorid  $Cl^-$  als hinsichtlich Fluorid  $F^-$ , da erstere Ionen polarisierbarer sind.

### Mehratomige Metallzentren: Metallcluster

Zu den Metallclusterverbindungen zählt man alle Moleküle mit Metall-Metall-Bindungen (vgl. hierzu Cluster, S. 161). Derartige Cluster sind dem Chemiker bereits seit der Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt (z. B. in Form von Hg(I)-Verbindungen wie  $ClHg-HgCl$ ; S. 1771); ihre wahre Natur erkannte er aber erst nahezu hundert Jahre später. Die bei fast jedem Metall (allen Übergangsmetallen) in niederen bis mittleren Oxidationsstufen anzutreffenden, in jüngster Zeit intensiv bearbeiteten und bereits in großer Anzahl bekannten Metallcluster  $M_pL_n$  stellen Komplexe mit mehratomigen »Metallclusterzentren« dar und einer »Ligandenhülle« aus  $n$  ungeladenen oder geladenen, ein- oder mehrzähligen Donatoren. Clusterzentren können sowohl aus gleichartigen als auch ungleichartigen Metallatomen zusammengesetzt sein. Auch kann die Ligandenhülle in Ausnahmefällen oder unter besonderen Bedingungen (in der Gasphase, Tieftemperaturmatrix) ganz fehlen (»nackte Metallcluster«, »Clustermetalle«), doch ist sie in der Regel zur Stabilisierung der Metallcluster notwendig (»ligandenstabilisierte Metallcluster«, »Metallcluster« im engeren Sinn).

Die Verbindungsklasse der Übergangsmetallcluster reicht von den Metallhalogeniden und -chalkogeniden mit meist ein- bis dreiwertigen Metallzentren (M insbesondere schwere Me-

talle der 4.–10. Gruppe (IV.–VIII. Nebengruppe); Cluster vom »Halogenid-Typ« bis zu den Komplexen mit Carbonyl-,  $\pi$ -Donator-, Phosphanliganden usw., deren Metallzentren meist einwertig oder niedrigwertiger sind (M insbesondere Metalle der VII., VIII. und I. Nebengruppe; Cluster vom »Carbonyl-Typ«). Den Metallatomen der Clusterverbindungen kommen hierbei häufig gebrochene Oxidationsstufen zu, z. B. dem Niobium in  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$  die Oxidationsstufe +2.33, dem Rhodium in  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  die Oxidationsstufe –0.43. Dies unterstreicht den formalen Charakter dieser Zahlen für Clustermetallatome in besonderem Maße. Die Zahl der Cluster-Valenzelektronen lässt sich insbesondere bei vielatomigen Clusterzentren nicht eindeutig festlegen; auch sind die Beziehungen zwischen Valenzelektronenzahl und Struktur der Clusterzentren vielfach noch unklar. So enthält z. B.  $\text{R}_3\text{PAuAuPR}_3$  gewinkelt-koordinierte,  $\text{ClHgHgCl}$  linear-koordinierte Metallatome, obwohl die Metallzentren beider Komplexe,  $\text{Au}_2$  und  $\text{Hg}_2^{2+}$ , isoelektronisch sind (jeweils 11 Valenzelektronen pro Atom, also 22 Elektronen pro Zentrum). Die Koordinationszahlen der Clusterzentren sind in der Regel hoch, wie den weiter unten aufgeführten Verbindungsbeispielen entnommen werden kann (bezüglich der räumlichen Anordnung der Liganden um das Clusterzentrum vgl. S. 1581, S. 2115).

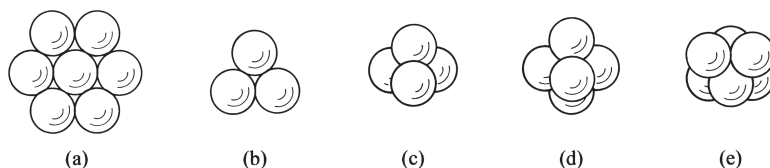
Die Einteilung der Metallcluster kann nach den aus Atomabständen und theoretischen Überlegungen gefolgerten Ordnungen für Metall-Metall-Bindungen in den Clusterzentren oder nach der Struktur der Clusterzentren erfolgen.

**Bindungen in Clusterzentren.** Die Verknüpfung zweier Metallzentren erfolgt in Clustern wie in  $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{ClHg}-\text{HgCl}$ ,  $\text{Ph}_3\text{PAu}-\text{AuPPh}_3$  durch eine Einfachbindung oder in Clustern wie in  $(\text{RO})_4\text{Mo}=\text{Mo}(\text{OR})_4$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{NMe}_2)_3$ ,  $\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{ReCl}_4^{2-}$ ,  $\text{Ar}'\text{Cr}\equiv\text{CrAr}'$  ( $\text{Ar}' = 2, 6\text{-Dip}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) durch eine Mehrfachbindung, wobei in letzterem Falle Zwei-, Drei-, Vier- und Fünffachbindungen – sowie auch Bindungen mit gebrochenen Ordnungen – aufgefunden werden (in nackten Metallclustern  $\text{M}_2$  wie  $\text{Cr}_2$ ,  $\text{Mo}_2$ , die in der Gasphase vorliegen, treten zudem Bindungsordnungen  $> 5$  auf; vgl. hierzu S. 2081). Cluster-Zentren mit einfach verknüpften Metallatomen kennt man von jedem Übergangsmetall; solche mit mehrfach verknüpften Metallatomen werden von Elementen der Vanadium-, Chrom-, Mangan-, Eisen- und Cobaltgruppe (5.–9. Gruppe des Langperiodensystems) gebildet, wobei man Doppel-, Dreifach- bzw. Vierfachbindungen bei  $d^2$ -/ $d^6$ -,  $d^3$ -/ $d^5$ - bzw.  $d^4$ -Elektronenkonfiguration dieser Übergangsmetalle findet (vgl. S. 2083).

Die Koordination der  $\text{M}_2$ -Cluster erfolgt zum Teil ausschließlich durch endständige Liganden wie in  $\text{ClHg}-\text{HgCl}$ ,  $(\text{OC})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{NMe}_2)_3$ ,  $\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{ReCl}_4^{2-}$ , in der Regel jedoch durch endständige und zugleich brückenständige Liganden (z. B. verbrücken zwei der acht RO-Gruppen in  $(\text{RO})_4\text{Mo}=\text{Mo}(\text{OR})_4$  die beiden Mo-Atome, vgl. S. 1892). Seltener als in zweiatomigen Clusterzentren beobachtet man Metall-Metall-Mehrfachbindungen in mehratomigen Clusterzentren. Als Beispiel sei  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$  genannt, in welchem die an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks angeordneten Rheniumatome doppelt miteinander verbunden sind (S. 1922). Die in drei- und höheratomigen Clusterverbänden vorliegenden Metallatome sind meist durch Bindungen der Ordnung 1 oder  $< 1$  miteinander verknüpft.

**Bau der Clusterzentren.** Clusterzentren mit mehr als zwei Metallatomen lassen sich vielfach als kleine bis sehr kleine Ausschnitte aus der Struktur von Metallen deuten, deren Atome dichtest gepackt sind. Darüber hinaus liegt ihnen in einer Reihe von Fällen ein ikosaedrisches Bauprinzip zugrunde. Schließlich beobachtet man auch Zentren, die weder dichtest noch ikosaedrisch gepackt sind. In der Regel sind hierbei Cluster mit sieben oder mehr an den Ecken eines Käfigs angeordneten Metallatomen mit einem Metallatom zentriert.

*Dichteste Metallatompackungen.* In dichtest gepackten Metallatomstrukturen bilden die Atome trigonal gepackte Schichten (vgl. Abb. 20.6a), die in der Folge ABCABC... (kubisch-dichteste Packung) oder ABABAB... (hexagonal-dichteste Packung) so übereinander angeordnet sind, dass die Kugeln einer Schicht in den Mulden der anderen Schicht liegen (s. S. 124).



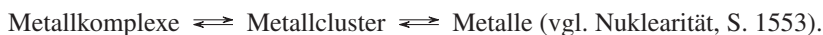
**Abb. 20.6** Trigonalen Packungen von 3, 4, 5, 6 bzw. 7 Metallatomen.

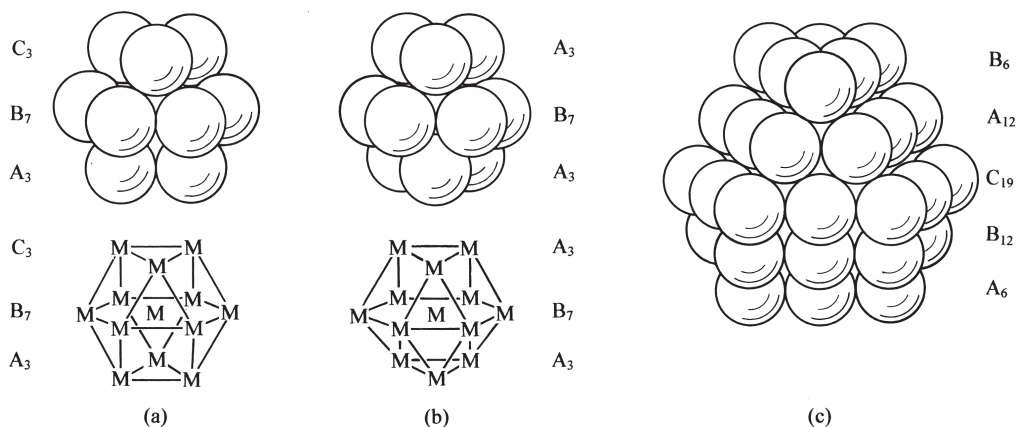
Drei-, vier-, fünf- bzw. sechsatomige Zentren  $M_3$ ,  $M_4$ ,  $M_5$  bzw.  $M_6$ , wie sie etwa in den Metallcarbonylen  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ ,  $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ ,  $[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]$ ,  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$  (S. 2108), den Goldkomplexen  $[\text{Au}_3(\text{PR}_3)_3]$ ,  $[\text{Au}_4(\text{PPh}_3)_4\text{I}_2]$ ,  $[\text{Au}_6(\text{PR}_3)_6]^{2+}$  (S. 1741) und den Metallhalogeniden  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ; S. 1837),  $\text{Sc}_6\text{XCl}_{12}^{3-}$  (S. 1790) sowie  $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ; S. 1849, S. 1874) angetroffen werden, sind demzufolge trigonal-planar (Abb. 20.6b), tetraedrisch (Abb. 20.6c), trigonal-bipyramidal (Abb. 20.6d) bzw. oktaedrisch (Abb. 20.6e) gebaut (in Abb. 20.6e liegen zwei trigonal angeordnete  $M_3$ -Schichten dichtest übereinander; drei derartige  $M_3$ -Schichten mit der Folge ABC enthält das Zentrum von  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$ ). Quadratisch-planar strukturierte  $M_4$ -Zentren sind selten, da Metallzentren in der Regel den »kompakteren« tetraedrischen Bau mit trigonal gepackten Flächen anstreben (z. B. liegen in  $[\text{Mo}_4\text{Cl}_8(\text{PR}_3)_4]$  die Mo-Atome an den Ecken eines Vierecks und sind abwechselnd durch ein- und dreifache MoMo-Bindungen verknüpft).

Ausschnitte aus Metallen mit kubisch- bzw. hexagonal-dichtester Packung stellen auch die in den Abb. 20.7a und b veranschaulichten  $M_{13}$ -Cluster mit zentriert-kuboktaedrischer (Abb. 20.7a) oder -antikuboktaedrischer (Abb. 20.7b) Metallatompackung dar. Sie bestehen jeweils aus drei übereinander liegenden, dichtest-gepackten Schichten, wobei die obere und untere dreiatomige Schicht den in Abb. 20.6b, die mittlere siebenatomige Schicht den in Abb. 20.6a wiedergegebenen Bau hat, und die beiden dreiatomigen Schichten – wie bei kubisch- bzw. hexagonal-dichtester Packung gefordert – gegeneinander um  $60^\circ$  verdreht bzw. nicht verdreht sind (Folge und Atomzahl der Schichten:  $A_3B_7C_3$  und  $A_3B_7A_3$ ). Als Beispiele seien etwa die Carbonylmetallate  $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}]^{5-}$  und  $[\text{Ni}_{12}(\text{CO})_{21}]^{4-}$  (beide Komplexe teilweise protoniert) mit zentrierter (Rh) bzw. nicht-zentrierter (Ni) antikuboktaedrischer Metallatompackung genannt (der Nickelcluster bildet eine Ausnahme von der Regel, wonach Metallcluster mit mehr als sieben Atomen ein Metallzentrum aufweisen).

In kuboktaedrischen  $M_{13}$ -Zentren ist ein zentrales Metallatom von einer Schale aus 12 Metallatomen lückenlos umgeben. In entsprechender Weise lassen sich  $M_{13}$ -Einheiten ihrerseits mit einer zweiten Schale aus 42 Metallatomen lückenlos bedecken, wobei der  $M_{13}$ -Kuboktaeder (Abb. 20.7a) in den größeren  $M_{55}$ -Kuboktaeder übergeht (vgl. Abb. 20.7c; Folge und Atomzahl der Schichten:  $A_6B_{12}C_{19}A_{12}B_6$ ). Für die Ummantelung des  $M_{55}$ -Clusters mit einer dritten Schale werden weitere 92 Metallatome benötigt. Ganz allgemein erfordert der Aufbau der  $n$ -ten Schale eines derartigen Clusters  $10n^2 + 2$  Metallatome (12, 42, 92, 162, 252 für  $n = 1, 2, 3, 4, 5$ ), sodass also ein-, zwei-, drei-, vier- oder fünfschalige Zentren (»full-shell-cluster«) aus 13, 55, 147, 309, 561 Metallatomen bestehen (»magische Zahlen« dichtester Metallatompackungen). Beispiele:  $[\text{Rh}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ ,  $[\text{Rh}_{55}(\text{PrBu}_3)_{12}\text{Cl}_{20}]$ ,  $[\text{Pt}_{55}(\text{AsrBu}_3)_{12}\text{Cl}_{26}]$ ,  $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ ,  $[\text{Pt}_{309}\text{phen}^*_{36}\text{O}_m]$  ( $m$  um 30;  $\text{phen}^* = \text{phen}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2$ ) und  $[\text{Pd}_{561}\text{phen}_{38\pm 2}\text{O}_m]$  ( $m$  um 200; Sauerstoff in letzteren Verbindungen wohl in Form von Dioxygen  $\text{O}_2$  gebunden).

Eine weitere Vergrößerung der ligandenstabilisierten Clusterzentren über fünfschalige Metallcluster hinaus (Durchmesser des  $\text{Pd}_{561}$ -Clusters um 2.5 nm) führt – gepaart mit wachsendem metallischen Verbindungscharakter – über kleine bis große Kolloide mit Metallatomen in dichtester Packung (Durchmesser 10 bis über 1000 nm; S. 181) schließlich zum Metall selbst (»ligandenstabilisiert« z. B. in Form des eloxierten Aluminiums, S. 1334):



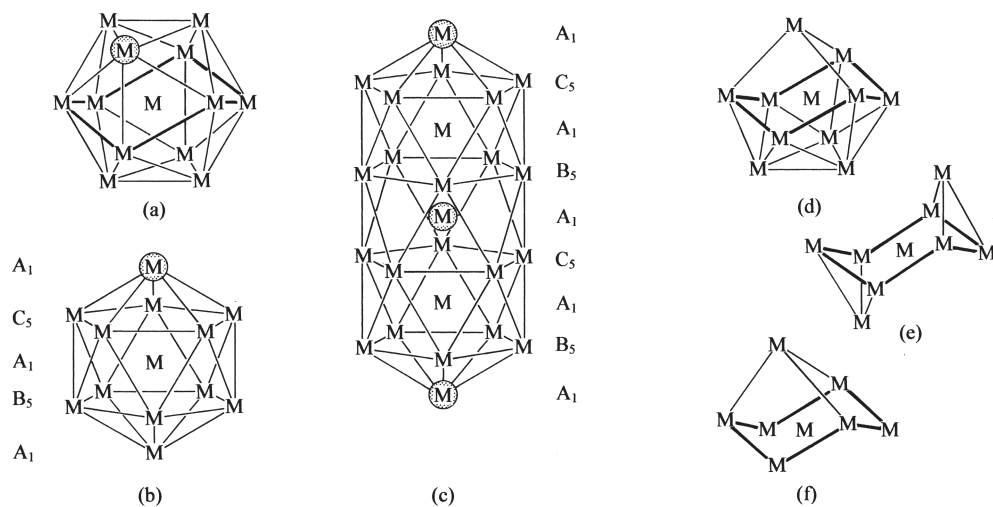


**Abb. 20.7** Kuboktaedrische Packung von 13 (a) und 55 (c) Metallatomen sowie antikuboktaedrische Packung von 13 Metallatomen (b).

Allerdings fehlen für den Übergang vom Metallcluster zum Metall bisher noch viele Zwischenglieder. Bezüglich eines Goldkolloids Au<sub>x</sub>(PPh<sub>2</sub>R)<sub>y</sub> (R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na) mit einem vergleichsweise engen Bereich des Kolloiddurchmessers um 18 nm vgl. S. 1741.

Der energetische Unterschied zwischen Clusterzentren mit einer magischen bzw. einer anderen Zahl von Metallatomen ist nicht allzu groß und nimmt zudem mit wachsender Zahl von Metallatomschalen ab. Als Folge hiervon sind auch Cluster mit Zentren aus 14 bis 54 dichtest gepackten Atomen ohne weiteres zugänglich. Beispiele: [Rh<sub>22</sub>(CO)<sub>37</sub>]<sup>4+</sup> (Folge und Atomzahl der Schichten: A<sub>6</sub>B<sub>7</sub>A<sub>6</sub>C<sub>3</sub>), [Pt<sub>26</sub>(CO)<sub>32</sub>]<sup>2-</sup> (A<sub>7</sub>B<sub>12</sub>A<sub>7</sub>), [Pt<sub>38</sub>(CO)<sub>44</sub>]<sup>2-</sup> (A<sub>7</sub>B<sub>12</sub>C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>).

*Ikosaedrische Metallatompackungen.* Neben den erwähnten dichtest gepackten kubo- bzw. antikuboktaedrischen M<sub>13</sub>-Clusterzentren (Abb. 20.7a und b) enthalten Clusterkomplexe vielfach auch weniger dicht gepackte innenzentriert-ikosaedrisch gebaute Zentren (vgl. Abb. 20.8a). Der Unterschied der zentrierten kuboktaedrischen und ikosaedrischen Struktur besteht dabei nur in der Geometrie der mittleren Metallatomschicht. Und zwar liegt das zentrale Metallatom in ersterem Fall (Abb. 20.7a) in der Mitte eines planaren M<sub>6</sub>-Rings, in letzterem Fall (Abb. 20.8a) in der



**Abb. 20.8** Ikosaeder-, Doppelikosaeder- und Ikosaederfragment-Packungen von Metallatomen.

Mitte eines sesselkonformierten  $M_6$ -Rings. Während aber die Metallatome an der Oberfläche eines Kuboktaeders sowohl an den Ecken von Quadraten als auch Dreiecken lokalisiert sind (vgl. Abb. 20.7a) liegen die Atome an der Ikosaederoberfläche ausschließlich an energetisch günstigeren Dreieckspositionen, was wohl u. a. die energetisch ungünstigere, weniger dichte ikosaedrische Atompackung ermöglicht (vgl. hierzu auch Polyborane, S. 1250). Beispiele für Metallcluster mit zentrierten Ikosaederclusterzentren bieten etwa die Goldkomplexe  $[Au_{13}(PMe_2Ph)_{10}Cl_2]^{3+}$  und  $[Au_{13}(Ph_2PCH_2PPh_2)_6]^{5+}$ .

Vielfach bestehen Metallcluster auch aus Ikosaederfragmenten oder Ikosaederüberclustern (vgl. die entsprechenden Verhältnisse bei kubo- und antikubooktaedrisch gepackten Zentren, oben). Die Verkleinerung ikosaedrischer  $M_{13}$ -Cluster erfolgt hierbei wie bei den kuboktaedrischen Zentren durch Metallatom-Eliminierung. Mögliche Ikosaederausschnitte (»Ikosaederfragment-Cluster«) sind in den Abb. 20.8d, e und f für  $M_{11}$ -,  $M_9$ - und  $M_8$ -Verbindungen veranschaulicht (der charakteristische sesselkonformierte und zentrierte  $M_6$ -Ring ist jeweils durch Fettdruck hervorgehoben). Beispiele:  $[Au_{11}(PR_3)_7X_3]$ ,  $[Au_{11}(Ph_2PCH_2CH_2CH_2PPh_2)_5]^{3+}$ ,  $[Au_9(PR_3)_8]^{3+}$ ,  $[Au_8(Ph_2PCH_2PPh_2)_3]^{2+}$ .

Die Vergrößerung ikosaedrischer  $M_{13}$ -Clusterzentren erfolgt nicht wie bei den kuboktaedrischen Zentren durch Schalenerweiterung, sondern durch Verknüpfung der  $M_{13}$ -Ikosaeder über gemeinsame Metallatome. In Abb. 20.8c ist z. B. das Ergebnis einer Verknüpfung zweier  $M_{13}$ -Ikosaeder wiedergegeben (das gemeinsame Metallatom ist schraffiert; dreht man das Ikosaeder Abb. 20.8a in der Weise, dass das schraffierte Metallatom nach oben wandert, so resultiert das Ikosaeder Abb. 20.8b). Evidenterweise ändern sich die Koordinationsverhältnisse der Metallatome als Folge der Ikosaederverdoppelung nur unwesentlich. So baut sich etwa das Doppel- wie das Einfachikosaeder aus Schichten mit abwechselnd einem und fünf Metallatomen auf (Folge und Atomzahl der Schichten:  $A_1B_5A_1C_5A_1B_5A_1C_5A_1$ ). Im Falle des Komplexes  $[Au_{13}Ag_{12}(PPh_3)Cl_6]^{m+}$  ist hierbei die 1., 4., 6., 9. Schicht mit Ag-Atomen, die 2., 3., 5., 7., 8. Schicht mit Au-Atomen belegt.

Zentrierte Metallatomikosaeder lassen sich nicht nur zu zwei-, sondern auch zu drei-, vier-, fünf-, sechsteiligen »Superclustern« usw. über gemeinsame Metallatome zusammenfügen, in welchen die einzelnen Ikosaederteile an den Ecken eines Dreiecks, eines Tetraeders, einer trigonalen Bipyramide, eines Ditetraeders mit gemeinsamer Kante angeordnet sind und die aus 25, 36, 46, 56, 67 Metallatomen bestehen (»magische Zahlen« zentriert-ikosaedrischer Atompackungen in Superclustern). Beispiele:  $[Ag_{19}Au_{18}(PTol_3)_{12}Br_{11}]^{2+}$  und  $[Ag_{20}Au_{18}(PTol_3)_{12}Cl_{14}]$  ( $M_{36}$ -Zentren mit einem oder zwei überlappenden Ag-Atomen),  $[Ag_{24}Au_{22}(PPh_3)_{12}Cl_{10}]$ .

*Andere Metallatompackungen.* Weder dichtest noch ikosaedrisch gepackt sind die Zentren etwa in folgenden Metallclustern:  $[Au_6(Ph_2PCH_2CH_2CH_2PPh_2)_4]^{2+}$  ( $Au_4$ -Tetraeder mit zwei überlappenden Kanten),  $[Au_6(PPh_3)_6]^{2+}$  (zwei  $M_4$ -Tetraeder mit gemeinsamer Kante),  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  ( $Rh_6$ -Oktaeder mit überkappter  $Rh_3$ -Fläche),  $[Au_9(PPh_3)_8]^+$  ( $Au_8$ -Würfel mit einem Au-Atom im Zentrum),  $[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}$  (eckenverknüpfte  $Rh_6$ -Oktaeder),  $[Rh_{14}(CO)_{25}]^4/[Rh_{15}(CO)_{27}]^{3-}$  ( $Rh_{13}$ -Antikuboktaeder mit überkappten  $Rh_4$ -Flächen).

Neben den zentrierten oder nicht-zentrierten Metallclustern mit begrenzter Ausdehnung der Clusterzentren kennt man auch solche mit unendlicher Ausdehnung. Genannt seien etwa als Beispiele für eindimensionale Metalle  $∞[Pt(CN)_4]^{2-}$  (Ketten von Pt-Atomen; S. 2048) und  $∞[Mo_6Se_6]^{2-}$  (Bänder von  $Mo_6$ -Oktaedern mit gemeinsamen Flächen; S. 1874), sowie als Beispiel für ein zweidimensionales Metall  $∞[Ag_2F]$  (Doppelschichten von Ag-Atomen; Anti-CdI<sub>2</sub>-Struktur, vgl. S. 1713).

## 1.2 Die Komplexstabilität

Unter der Komplexstabilität versteht man u. a. die thermodynamische Stabilität (Stabilität in engerem Sinne) bzw. die kinetische Stabilität (Labilität) von  $ML_n$  in der Gas- oder wässrigen Phase hinsichtlich eines Zerfalls in die geladenen oder ungeladenen Komplexbestandteile M und

L oder auch die Stabilität bzw. Labilität von  $ML_n$  hinsichtlich einer Redoxreaktion des Komplexzentrums (z. B. Redoxdisproportionierung). Nachfolgend werden nun thermodynamische Aspekte der Komplexstabilität besprochen (für kinetische Aspekte vgl. S. 1622); auch werden die Betrachtungen auf wässrige Lösungen beschränkt. In derartigen Lösungen liegen die zwei- und dreiwertigen Übergangsmetalle sowie die einwertigen Metalle der Kupfergruppe bei Abwesenheit anderer koordinationsfähiger Liganden in der Regel als Aqua-Komplexe (»Hydrate«)  $[M(H_2O)_p]^{m+}$  vor. Die Koordinationszahl  $p$  hängt hierbei vom Metall sowie dessen Oxidationsstufe ab: im Falle des niedrig geladenen Ions  $Ag^+$  beträgt sie 4, im Falle der zwei- und dreiwertigen Metalle der 1. Übergangsreihe 6 und im Falle der großen dreiwertigen Lanthanoid- und Actinoid-Ionen 9.

Die zwei- und dreiwertigen hydratisierten Komplexzentren polarisieren die Bindungselektronen der komplexierten Wassermoleküle, was eine Aciditätserhöhung der  $H_2O$ -Liganden zur Folge hat (z. B.  $M(H_2O)_6^{3+} \rightleftharpoons M(H_2O)_5OH^{2+} + H^+$ ;  $pK_S = 1.26 \cdot 10^{-4}$  ( $M = Cr$ ),  $6.3 \cdot 10^{-3}$  ( $Fe$ )). Die Bindungspolarisierung ist insbesondere bei höherwertigen hydratisierten Metallionen so groß, dass derartige Spezies wie etwa  $[Zr(H_2O)_6]^{4+}$  nur noch in stark saurem Milieu vorliegen oder überhaupt nicht zugänglich sind. Anstelle von ihnen beobachtet man  $H_2O$ -haltige oder -freie Komplexionen mit Hydroxo- und/oder Oxo-Liganden (z. B.  $Ti(OH)_2^{2+}(aq)$ ,  $VO_2(H_2O)_4^+$ ,  $CrO_3(OH)^-$ ,  $MnO_4^-$ ).

### 1.2.1 Komplexbildungs- und Dissoziationskonstanten

Zahlenmäßig wird die Beständigkeit eines hydratisierten Komplexes  $ML_n$  durch die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Substitution von Wassermolekülen hydratisierter Metallionen  $M(H_2O)_p^{m+} = M_{aq}^{m+}$  durch hydratisierte Liganden  $L$  zum Ausdruck gebracht (20.1) ( $n$  ist häufig gleich  $p$ ):



Formuliert im Sinne von (20.2a) heißt die betreffende Konstante »Komplexbildungskonstante«, (»Komplex-Stabilitätskonstante«, »Assoziationskonstante«)  $K_B$  bzw.  $\beta_n$ , formuliert im Sinne von (20.2b) »Dissoziationskonstante«  $K_D$  des Komplexes ( $K_D = 1/K_B$ ). Statt der Konstanten  $K$  werden häufig auch die zugehörigen  $pK$ -Werte ( $pK = -\log K$ ) angegeben ( $pK_D = -pK_B$ ):

$$(a) K_B = \beta_n = \frac{[ML_n^{m+}]}{[M_{aq}^{m+}][L]^n}; \quad (b) K_D = \frac{[M_{aq}^{m+}][L]^n}{[ML_n^{m+}]} \quad (20.2)$$

Die Beziehungen (20.2) gelten – streng genommen – nur für unendliche Verdünnung. Anderenfalls ist mit Aktivitäten  $a = \gamma c$  ( $\gamma =$  Aktivitätskoeffizient; vgl. S. 217) zu rechnen. In der Praxis bestimmt man die so genannten »stöchiometrischen Stabilitätskonstanten« bei konstanter hoher Ionenstärke (Zusatz von ca. 3 Molen  $NaClO_4$  als inertem Elektrolyten pro Liter Wasser), wodurch die Aktivitätskoeffizienten praktisch unabhängig von der Reaktandenkonzentration werden.

Je größer  $K_B$  ist, desto größer ist auch die thermodynamische Beständigkeit eines betrachteten Komplexes in Wasser. Beständige (»starke«) Komplexe  $ML_n^{m+}$  haben naturgemäß ganz andere Eigenschaften (z. B. Farbe, Leitfähigkeit, chemische Reaktivität) als die Komponenten  $M_{aq}^{m+}$  und  $L$ ; bei unbeständigen (»schwachen«) Komplexen ist dies nur bedingt der Fall.  $K_B$ -Werte einiger Komplexionen sind in Tab. 20.3 zusammengestellt.

Man bezeichnet die Konstante  $K_B$  bzw.  $\beta_n$  auch als »Gesamtbildungskonstante« (»Gesamtstabilitätskonstante«) und unterscheidet sie von den »Stufenbildungskonstanten«  $K_1, K_2, \dots, K_i, \dots, K_n$ , welche für die stufenweise Überführung von  $M_{aq}^{m+}$  über hydratisierte Komplexe  $ML^{m+}, ML_2^{m+}, \dots, ML_i^{m+}$  in  $ML_n^{m+}$  gelten:  $K_1 = [ML^{m+}]/[M_{aq}^{m+}][L]$ ,  $K_2 = [ML_2^{m+}]/[ML^{m+}][L]$ ,  $\dots$ ,  $K_i = [ML_i^{m+}]/$

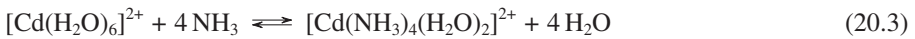
**Tab. 20.3** Stabilitätskonstanten  $K_B$  einiger Komplexe in Wasser bei Raumtemperatur.

Komplex	$\log K_B$	Komplex	$\log K_B$	Komplex	$\log K_B$	Komplex	$\log K_B$
Halogenokomplexe		Cyanokomplexe		Amminkomplexe		EDTA-Kompl. (Forts.) <sup>a)</sup>	
$\text{CoCl}_4^{2-}$	-6.6	$\text{Pb(CN)}_4^{2-}$	10.3	$\text{Co(NH}_3)_4^{2+}$	5.5	$\text{V}^{2+}$	12.7
$\text{CuCl}_4^{2-}$	-3.6	$\text{Cd(CN)}_4^{2-}$	19	$\text{Ag(NH}_3)_2^+$	7.1	$\text{Cr}^{2+}$	13.6
$\text{FeCl}_4^{2-}$	-0.7	$\text{Zn(CN)}_4^{2-}$	20	$\text{Cd(NH}_3)_4^{2+}$	7.1	$\text{Mn}^{2+}$	13.95
$\text{CuCl}^+$	0	$\text{Ag(CN)}_2^-$	21	$\text{Ni(NH}_3)_6^{2+}$	8.7	$\text{Fe}^{2+}$	14.3
$\text{FeCl}_2^+$	1.4	$\text{Cu(CN)}_2^-$	22	$\text{Zn(NH}_3)_2^{2+}$	9.6	$\text{Co}^{2+}$	16.49
$\text{CrCl}_2^{2+}$	2	$\text{Cu(CN)}_3^{2-}$	27	$\text{Cu(NH}_3)_2^+$	10.8	$\text{Cd}^{2+}$	16.62
$\text{CuCl}_2^-$	4.7	$\text{Cu(CN)}_4^{3-}$	28	$\text{Cu(NH}_3)_6^{2+}$	13.3	$\text{Zn}^{2+}$	16.68
$\text{AgCl}_2^-$	5.4	$\text{Ni(CN)}_5^{3-}$	30	$\text{Hg(NH}_3)_4^{2+}$	19.3	$\text{Sn}^{2+}$	18.3
$\text{AuCl}_2^-$	5.5	$\text{Ni(CN)}_4^{2-}$	31	$\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$	35.1	$\text{Pb}^{2+}$	18.3
$\text{CuBr}_2^-$	6	$\text{Fe(CN)}_6^{4-}$	37	Oxalatokomplexe		$\text{Ni}^{2+}$	18.67
$\text{CdI}_4^{2-}$	6.3	$\text{Hg(CN)}_4^{2-}$	39	$\text{Mnox}_3^{4-}$	2.4	$\text{Cu}^{2+}$	18.86
$\text{AuBr}_2^-$	8	$\text{Fe(CN)}_6^{3-}$	44	$\text{Feox}_3^{4-}$	6.7	$\text{Hg}^{2+}$	21.8
$\text{CuI}_2^-$	8.9	$\text{Pd(CN)}_4^{2-}$	> 44	$\text{Inox}_2^-$	8.6	$\text{Pd}^{2+}$	25.5
$\text{FeF}_5^{2-}$	15.4	Thiocyanatokomplexe		$\text{Znox}_3^{4-}$	9	$\text{La}^{3+}$	15.5
$\text{HgCl}_4^{2-}$	16	$\text{Ag(SCN)}_2^-$	7.9	$\text{Alox}_3^{3-}$	16.3	$\text{Ce}^{3+}$	16.07
$\text{PtCl}_4^{2-}$	16	$\text{Fe(SCN)}_6^{3-}$	9.1	$\text{Feox}_3^{3-}$	19.2	$\text{Al}^{3+}$	16.7
$\text{PtBr}_4^{2-}$	18	$\text{Au(SCN)}_2^-$	13	EDTA-Komplexe <sup>a)</sup>		$\text{Y}^{3+}$	18.11
$\text{AuCl}_4^-$	19	$\text{Zn(SCN)}_4^{2-}$	16.7	$\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$	2.8-0.2	$\text{Ti}^{3+}$	21.5
$\text{HgBr}_4^{2-}$	21.7	$\text{Cd(SCN)}_4^{2-}$	18.3	$\text{Ba}^{2+}$	7.73	$\text{Sc}^{3+}$	23
$\text{AlF}_6^{3-}$	23.7	$\text{Au(SCN)}_4^-$	37	$\text{Sr}^{2+}$	8.60	$\text{Cr}^{3+}$	23.4
$\text{AuBr}_4^-$	25	$\text{Hg(SCN)}_4^{2-}$	41.5	$\text{Mg}^{2+}$	8.65	$\text{Fe}^{3+}$	25.1
$\text{HgI}_4^{2-}$	29.9	Thiosulfatokomplexe		$\text{Be}^{2+}$	9.27	$\text{V}^{3+}$	25.9
		$\text{Cd(S}_2\text{O}_3)_4^{6-}$	7.4	$\text{Ca}^{2+}$	10.7	$\text{Co}^{3+}$	41.5
		$\text{Ag(S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$	13.6			$\text{Th}^{4+}$	23.25
						$\text{Zr}^{4+}$	28.1

a)  $\log K'_B = \log K_B + \log \beta_H$  mit  $\log \beta_H = 21.1$  (pH = 0), 17.1 (1), 13.4 (2) 10.6 (3), 8.4 (4), 6.5 (5), 4.7 (6), 3.3 (7), 2.3 (8), 1.3 (9), 0.5 (10), 0.1 (11).

$[\text{ML}_{i-1}^{m+}][\text{L}] \dots, K_n = [\text{ML}_n^{m+}]/[\text{ML}_{n-1}^{m+}][\text{L}]$ . Die Gesamtbildungskonstante ergibt sich dann, wie leicht abzuleiten ist, als Produkt der Stufenbildungskonstanten:  $K_B = \beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_i \cdot \dots \cdot K_n$ .

Die Werte der Stufenbildungskonstanten nehmen häufig in Richtung  $K_1, K_2 \dots K_i \dots K_n$  ab (Verhältnisse  $K_i/K_{i+1} > 1$ ). Beispielsweise findet man für den Prozess



folgende Konstanten:  $K_B = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 447 \times 126 \times 27.5 \times 8.51 = 1.3 \cdot 10^7$ . Der Ersatz des fünften und sechsten Wassermoleküls durch Ammoniak erfolgt hier bereits mit kleinem bzw. verschwindendem Ausmaß ( $K_5 = 0.48, K_6 = 0.02$ ), sodass beim Lösen von  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  in Wasser umgekehrt unter Austausch von  $\text{NH}_3$  gegen  $\text{H}_2\text{O}$  das Komplexion  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  entsteht. In anderen Fällen lassen sich aber vielfach alle  $\text{H}_2\text{O}$ - durch  $\text{NH}_3$ -Moleküle (oder durch andere Liganden) substituieren (z. B.  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 6 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O}$ ).

Die Abnahme der  $K_i$ -Werte mit zunehmendem  $i$  hängt zum Teil mit der wachsenden sterischen und elektrostatischen Ligandenabstoßung im Zuge der sukzessiven Substitution von Wasser durch sperrigere oder negativ geladene Liganden ab. Zum Teil hat die  $K_i$ -Abnahme aber auch rein statistische Ursachen und beruht darauf, dass das als Stufenbildungskonstante  $K_i$  interpretierbare Verhältnis der Hin- und Rückgeschwindigkeit (S. 212) für Reaktionen des Typus  $\text{ML}_i^{m+} + \text{L} = \text{ML}_{i+1}^{m+}$  ( $i = 0$  bis  $n$ ) mit wachsendem  $i$  selbst dann abnehmen muss, wenn die ML-Bindungsenergie unabhängig von  $i$  ist, weil die Wahrscheinlichkeit (und damit die Geschwindigkeit) der Ligandenaddition an  $\text{ML}_i$  (Hinreaktion) nicht von  $i$  abhängt, während die Wahrscheinlichkeit der Liganden dissoziation (Rückreaktion) mit der Zahl  $i$  der Liganden im Komplex ansteigt. In Ausnahmefällen (z. B. abrupter Wechsel der Metall-d-Elektronenkonfiguration beim Übergang von  $\text{ML}_i$  nach  $\text{ML}_{i+1}$  von high- nach low-spin) beobachtet man auch



Verhältnisse  $K_i/K_{i+1} < 1$ . Auch ein Wechsel der Koordinationszahl von M im Zuge des  $H_2O/L$ -Austauschs kann zu Unregelmäßigkeiten in der  $K_i$ -Abfolge führen.

Die Komplexbildungskonstante  $K_B$  (Entsprechendes gilt für eine Stufenbildungskonstante  $K_i$ ) hängt gemäß Gleichung (20.4a) mit der freien Enthalpie  $\Delta G_B$  der Komplexbildungsreaktion (20.1) zusammen (S. 215), für die ihrerseits die Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung (20.1b) Gültigkeit hat (S. 55):

$$(a) \Delta G_B = -2.303 \cdot RT \log K_B; \quad (b) \Delta G_B = \Delta H_B - T\Delta S_B. \quad (20.4)$$

Hiernach bestimmen sowohl die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_B$  als auch die Reaktionsentropie  $\Delta S_B$  bzw. die gebundene Reaktionswärme  $T\Delta S_B$  die Komplexstabilität.

Die Enthalpie  $\Delta H_B$  der Reaktion (20.1) bringt den Unterschied der bei der Komplexierung von  $M^{m+}$  mit  $p$  Wassermolekülen bzw.  $n$  Liganden L freigesetzten Bindungsenergie zum Ausdruck.  $\Delta H_B$  ist negativ (positiv), falls die Liganden stärker (schwächer) als Wassermoleküle mit den Metallzentren  $M^{m+}$  verknüpft sind (die Hydratationsenergien belaufen sich bei ein-, zwei- bzw. dreiwertigen Metallen auf ca. 500, 2000 bzw. 4500 kJ mol<sup>-1</sup>; vgl. S. 593). Die dreiwertigen Elemente der Scandiumgruppe (3. Gruppe des Langperiodensystems) koordinieren Wasser ähnlich wie die schweren zweiwertigen Erdalkali- und einwertigen Alkalimetalle (2. und 1. Gruppe) stärker als viele andere einzählige Liganden, da sie harte Säuren darstellen; ihre Neigung zur Komplexbildung ist vergleichsweise gering (selbst mehrzählige und deshalb koordinationsfreudigere Liganden (s. unten) bilden mit den betreffenden Ionen schwächere Komplexe als mit gleichgeladenen Ionen höherer Gruppen, vgl. Tab. 20.3). Ab der 4. Gruppe (Titangruppe) weisen Übergangsmetalle wachsende Komplexbildungstendenz hinsichtlich einzähliger Liganden auf. Allerdings kennt man auch bei letzteren Elementen sehr schwache Komplexe. Beispielsweise bringen die kleinen Stabilitätskonstanten von  $10^{-6}$  für  $CoCl_4^{2-}$  oder  $10^{-3.6}$  für  $CuCl_4^{2-}$  die geringe Tendenz der Ionen  $Co_{aq}^{2+}$  und  $Cu_{aq}^{2+}$  zum Tausch ihrer Wassermoleküle gegen Chlorid-Ionen zum Ausdruck. Ursache hierfür sind weniger besonders schwache Metall/Chlorid-, sondern starke Metall/Wasser-Bindungen. Tatsächlich bilden sich die betreffenden Tetrachloride aus den Dichloriden und Chlorid in Solvenzien geringerer Lewis-Basizität hinsichtlich  $Co^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  (z. B. Acetonitril, Essigsäure) in hohem Ausmaß.

Wegen der Zusammenhänge (20.4) lassen sich allerdings aus Werten der Komplexbildungskonstanten  $K_B$  – anders als aus solchen der Bildungsenthalpien  $\Delta H_B$  – nicht zwangsläufig Folgerungen hinsichtlich der Tendenz zum  $H_2O/L$ igand-Austausch ziehen. Der Befund, dass die dreiwertigen Metalle der Scandiumgruppe, Lanthanoide und Actinoide als harte Lewis-Säuren bevorzugt Komplexe mit harten Donoren bilden (wachsende Komplexstabilität in Richtung  $MI_n^{m-} < MBr_n^{m-} < MCl_n^{m-} < MF_n^{m-}$ ; Tab. 20.3), während die Ionen  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  als weiche Lewis-Säuren weiche Basen bevorzugen (wachsende Komplexstabilität in Richtung  $MF_n^{m-} < MCl_n^{m-} < MBr_n^{m-} < MI_n^{m-}$ ; Tab. 20.3) weist in diesen Fällen darauf, dass  $K_B$  wesentlich durch  $\Delta H_B$  mitbestimmt ist. Entsprechendes gilt für die Erhöhung bzw. Erniedrigung der Stabilitätskonstanten von Komplexen  $ML_n^{m+}$  mit O- und N-haltigen Liganden in folgender Reihe der Komplexzentren  $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$  (»Irving-Williams-Reihe«; vgl. Tab. 20.3 sowie S. 1605).

Die Entropie  $\Delta S_B$  der Umsetzung (20.1) ist ein Maß für die Änderung der molekularen Bewegungsfreiheit (Unordnung) des Reaktionssystems. Nimmt die Unordnung zu (ab), so ist  $\Delta S_B$  positiv (negativ) und das Gleichgewicht der Reaktion (20.1) verschiebt sich nach rechts (links), entsprechend einer Erhöhung (Erniedrigung) der Stabilität des Komplexes  $ML_n^{m+}$  (nach der Gl. (20.4) bedingt ein positiver  $\Delta S_B$ -Wert einen negativeren bzw. weniger positiven  $\Delta G_B$ -Wert bzw. einen größeren  $K_B$ -Wert und umgekehrt). Beispielsweise besagen die Werte  $\Delta H_B = -58.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta S_B = -59.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  der Komplexbildung (20.3), dass beim Austausch von  $4 H_2O$  in  $Cd(H_2O)_6^{2+}$  durch  $4 NH_3$  zwar die Komplexbindungsstärke wächst (Überführung schwächerer  $M-OH_2$ - in stärkere  $M-NH_3$ -Bindungen), die Bewegungsfreiheit des Systems aber abnimmt (etwa durch Überführung freier in gebundene  $NH_3$ -Moleküle). Auch die Bildung

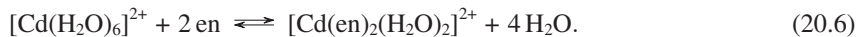
anderer Komplexe  $ML_n^{m+}$  mit ungeladenen Liganden L ist vielfach mit negativen Reaktionsentropien verbunden. Positive Reaktionsentropien beobachtet man andererseits häufig bei der Bildung von Komplexen mit geladenen und deshalb stark hydratisierten Liganden als Folge der »Freisetzung« von Wassermolekülen, die an  $M^{m+}$  und  $L^-$  gebunden waren.

Starke negative (positive) Reaktionsentropien können im Prinzip dazu führen, dass Komplexbildungsreaktionen (20.1) nicht ablaufen (ablaufen), obwohl der Wasser/Ligand-Austausch bindungsenergetisch bevorzugt (nicht bevorzugt) ist. Instrukтив ist in diesem Zusammenhang die Bildung der Cyanokomplexe  $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$  und  $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ . Spektroskopische Studien sowie Bestimmungen der Bindungsabstände sprechen in beiden Komplexfällen in Übereinstimmung mit den aufgefundenen Komplexbildungsenthalpien von  $-359$  und  $-293 \text{ kJ mol}^{-1}$  für stärkere Fe–CN-Bindungen im Eisen(II)-Komplex. Tatsächlich ist jedoch die Stabilitätskonstante von  $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$  ( $10^{37}$ ) kleiner als die von  $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$  ( $10^{44}$ ), und zwar als Folge der beachtlich stärkeren Hydratisierung des höher geladenen Eisen(II)-Komplexes, die zum Verlust von mehr Entropie führt (vgl. S. 1570).

Neben den Ladungen einzelner Partner einer Komplexbildungsreaktion spielt, wie nachfolgend gezeigt wird, die Ligandenzähnigkeit eine wesentliche Rolle für die Reaktionsentropie.

## 1.2.2 Der Chelat-Effekt

**Allgemeines.** Beim Vergleich der Komplexbildungskonstanten der Reaktionen (20.5) und (20.6) fällt auf, dass ein Ersatz des einzähnigen Liganden Methylamin  $CH_3-NH_2$  durch den zweizähnigen Liganden Ethylendiamin  $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$  (en) zu einer beachtlichen Erhöhung von  $K_B$  um 4 Zehnerpotenzen führt:



Der  $K_B$ -Wert der Bildung von  $[Ni(en)_3]^{2+}$  ist sogar  $10^{10}$ -mal größer als der der Bildung von  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ . Dieser als Chelat-Effekt bezeichnete Sachverhalt gilt allgemein: Komplexe mit mehrzähnigen Liganden (Chelatliganden) sind beständiger als Komplexe mit vergleichbaren einzähnigen Liganden.

Der Chelat-Effekt ist im Wesentlichen Entropie-bestimmt, sofern den Donoratomen (Ligatoren) in den ein- und mehrzähnigen Liganden gleiche Lewis-Basizität hinsichtlich des betrachteten Metallions zukommt. Letzteres trifft z. B. für die Reaktionen (20.5) und (20.6) zu, für die sich aufgrund der komplexchemischen Ähnlichkeit von 2 Liganden  $NH_2Me$  mit en praktisch gleiche Enthalpiewerte ergeben ( $\Delta H_B$  (20.5) =  $-57.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_B$  (20.6) =  $-56.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Drastisch unterscheiden sich demgegenüber bei  $T = 298 \text{ K}$  die Reaktionsentropien ( $\Delta S_B$  (20.5) =  $-67.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $\Delta S_B$  in (20.6) =  $+14.1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  und die daraus hervorgehenden gebundenen Reaktionswärmern ( $T\Delta S_B$  in (20.5) =  $-20.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $T\Delta S_B$  in (20.6) =  $+4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), was gemäß (20.4b) große Differenzen der freien Reaktionsenthalpien ( $\Delta G_B$  (20.5) =  $-37.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta G_B$  in (20.6) =  $-60.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und der mit diesen gemäß (20.4a) zusammenhängenden Komplexbildungskonstanten ( $K_B$  (20.5) =  $3.3 \cdot 10^6$ ;  $K_B$  in (20.6) =  $4.0 \cdot 10^{10}$ ) bedingt.

Zur Erklärung des Chelat-Effekts bestehen zwei Möglichkeiten: (i) Thermodynamisch gesehen, beruht er darauf, dass die Zahl der auf der Edukt- bzw. Produktseite beteiligten Reaktanden (Komplexionen, Wasser, Liganden) bei Chelatbildungsreaktionen zunimmt (z. B. von 3 auf 5 im Falle der Umsetzung (20.6)), während die Zahl bei Umsetzungen ohne Chelatbildung im allgemeinen gleich bleibt. Der in der Vermehrung der Reaktionspartner zum Ausdruck kommende Gewinn an Bewegungsfreiheit (Entropie) des Systems (vgl. S. 53) führt für den Chelat-Komplex zu einer negativeren (weniger positiven) freien Bildungsenthalpie  $\Delta G_B = \Delta H_B - T\Delta S_B$  als für den Normalkomplex (jeweils gleiches  $\Delta H_B$ ), was gemäß  $K_B = \exp(-\Delta G_B/RT)$  eine größere Stabilitätskonstante  $K_B$  zur Folge hat. – (ii) Kinetisch gesehen lässt sich der Chelat-Effekt nach

G. Schwarzenbach (1952) wie folgt erklären: Bei gleicher Konzentration eines einzähligen Liganden L bzw. eines zweizähligen Liganden  $L^{\wedge}L$  ist die Wahrscheinlichkeit (Geschwindigkeit) für die Besetzung der ersten Koordinationsstelle eines Metallions (Bildung von  $M \leftarrow L$  bzw. von  $M \leftarrow L^{\wedge}L$ ) näherungsweise gleich groß. Die Wahrscheinlichkeit (Geschwindigkeit) der Besetzung der zweiten Koordinationsstelle (Bildung von  $ML_2$  bzw.  $M \leftarrow L^{\wedge}L^+$ ) ist aber für  $L^{\wedge}L$  höher als für L, weil die effektive Konzentration des Zweitdonators am Komplexzentrum in Falle von  $L^{\wedge}L$  wegen seiner chemischen Verknüpfung mit dem Erstdonator in der Regel viel höher ist als im Falle von L.

Die Größe des Chelat-Effekts wird u. a. durch den Biss (S. 1572), die Beweglichkeit, die Ladung, die Zähigkeit und den räumlichen Bau der Liganden bestimmt:

*Zweizählige Liganden.* Der Chelat-Effekt ist bei der Bildung fünfgliedriger Chelatringe besonders ausgeprägt. Weniger begünstigt ist die Bildung sechsgliedriger, noch weniger begünstigt die Bildung siebengliedriger Chelatringe usw. Demgemäß nehmen etwa die Komplexbildungskonstanten im Falle der Reaktionen  $Cu_{aq}^{2+} + L^{\wedge}L^{2-} \rightleftharpoons [Cu(L^{\wedge}L)]_{aq}$  ab, wenn der zweizählige Ligand  $L^{\wedge}L^{2-} = \text{Oxalat } ^-O-CO-CO-O^-$  ( $K_B = 10^{6.1}$ ) durch  $^-O-CO-CH_2-CO-O^-$  ( $K_B = 10^{5.7}$ ) oder gar  $^-O-CO-CH_2-CH_2-CO-O^-$  ( $K_B = 10^{3.3}$ ) ersetzt wird. Die Abnahme der Komplexstabilität mit wachsender Gliederzahl des Chelatliganden lässt sich im Sinne der kinetischen Deutung des Chelat-Effekts durch die abnehmende effektive Konzentration des Zweitdonators am Zentrum des Komplexes  $M \leftarrow L^{\wedge}L$  mit wachsendem Abstand (»Biss«) der Donoratome in  $L^{\wedge}L$  erklären. Im Sinne der thermodynamischen Deutung des Chelat-Effekts beruht die betreffende Stabilitätsabnahme auf einer Verminderung des Entropiegewinns bei der Komplexbildung: mit zunehmender Gliederzahl der Chelatliganden geben letztere bei ihrer Koordination in wachsendem Maße Bewegungsfreiheit auf. Demgemäß bilden sich auch mit »unbeweglicheren Chelatliganden« (zum Beispiel  $R_2P-CH=CH-PR_2$ , phen) stabilere Komplexe als mit »beweglicheren« zum Beispiel ( $R_2P-CH_2-CH_2-PR_2$ , dipy) und mit »ungeladenen« Chelatliganden (z. B. en) stabilere Komplexe als mit »geladenen« und deshalb stärker solvatisierten (z. B.  $ox^{2-}$ ). Dass die Bildung viergliedriger Chelatringe im Allgemeinen ungünstiger ist als die Bildung fünfgliedriger Ringe, geht auf die größere Spannung ersterer Ringe zurück.

*Mehrzählige Liganden.* Zunehmend ausgeprägt ist der Chelat-Effekt bei der Bildung von Komplexen mit vergleichbaren Liganden »wachsender Zähigkeit« (z. B. en, dien, trien). Besonders starke Komplexe bildet etwa der sechszählige Ligand  $edta^{4-}$ , den man zur quantitativen Titration von Metallionen nutzt (vgl. Komplexometrie, unten). Vier- und höherzählige »ringförmige Liganden« (z. B. por, pc; Abb. 20.5) bilden ihrerseits stabilere Komplexe als vergleichbare offenkettige Liganden (»makrocyclischer Effekt«). Eine wichtige Voraussetzung für einen starken Chelat- bzw. makrocyclischen Effekt ist eine »komplexgerechte« räumliche Lage der Donoratome in den mehrzähligen Liganden. So bilden etwa Kronenether  $(-CH_2CH_2O-)_n$  selbst mit den schweren Alkalimetallen, die keine ausgesprochene Komplexbildungstendenz aufweisen, so stabile Komplexe, dass in Anwesenheit derartiger Liganden Alkalimetallsalze  $MX$  in unpolaren organischen Medien aufgelöst und Alkalimetalle  $M_x$  in »Salze«  $M^+M^-$  überführt werden können (S. 1505). Besonders stabile Komplexe bilden sich hierbei dann, wenn wie im Falle von 12-Krone-4/ $Li^+$  15-Krone-5/ $Na^+$ , 18-Krone-6/ $K^+$  die Alkalimetallionen  $M^+$  genau in den Hohlraum im Zentrum des Kronenethers hineinpassen (vgl. S. 1524). Der makrocyclische Effekt hat andererseits auch zur Folge, dass die Bildungstendenz von Makrocyclen in Anwesenheit von »Metallionen passender Ausdehnung« größer als in Abwesenheit derartiger Ionen ist (»Templat-Effekt«; von engl. template = Schablone). Beispielsweise liefert die Synthese von Kronenethern in Anwesenheit von Alkalimetallionen höhere Ausbeuten.

**Komplexometrie.** Die Bildung »starker« Metallkomplexe nach Zugabe geeigneter Liganden zu wässrigen Salzlösungen (z. B. von  $CN^-$  zu  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Ni^{2+}$ -haltigen Lösungen) wird zur maßanalytischen Bestimmung von Kationen genutzt (»Komplexometrie«, »Komplexbildungsti-

tration«; vgl. S. 232, 1474). Wegen ihrer hohen Komplexbildungstendenz bevorzugt man vielzählige Chelatliganden (»Chelatometrie«), unter denen die von G. Schwarzenbach eingeführten Komplexe – u. a. Nitridotriessigsäure  $N(CH_2COOH)_3$  ( $H_3nta$ ; Komplexon I) und insbesondere Ethylendiamintetraessigsäure  $(HOOCCH_2)_2N-CH_2CH_2-N(CH_2COOH)_2$  ( $H_4edta$ ; Komplexon II) bzw. ihr Dinatriumsalz  $Na_2H_2edta$  (Komplexon III, Titriplex III, Idranal III, Chelaplex) – große Bedeutung erlangt haben.

Das Verfahren der von G. Schwarzenbach um 1945 entwickelten Chelatometrie sei anhand der komplexometrischen Titration mit Komplexon III näher erläutert (Säurekonstanten von  $H_4edta$ :  $pK_S = 1.99; 2.67; 6.16; 10.26$ ). Versetzt man neutrale bis alkalische wässrige Lösungen von  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  usw. mit  $Na_2H_2edta$ , so bilden sich im Zuge des stark pH-abhängigen Gleichgewichts



mehr oder weniger »starke«, farblose bis fast farblose, wasserlösliche, zum Teil hydratisierte Komplexe  $M(edta)^{(m-4)+}$ , in welchen die Metallkationen unabhängig von ihrer ein- bis vierfachen Ladung mit jeweils einem Chelatmolekül – meist oktaedrisch – koordiniert sind, (vgl. Abb. 20.5 sowie Tab. 20.5) (große Kationen koordinieren zusätzlich bis zu vier  $H_2O$ -Moleküle (KZ von  $M^{m+}$ : 6–10). Zum Teil wirkt Komplexon III nur als fünf- oder vierzähliger Ligand). Die effektiven, bei bestimmtem pH-Wert für (20.7) gültigen Stabilitätskonstanten  $K'_B$  (»Konditionalkonstanten«) ergeben sich hierbei nach  $K'_B = K_B \cdot \beta_H$  ( $\log K'_B = \log K_B + \log \beta_H$ ) aus Stabilitätskonstanten  $K_B$  (vgl. Tab. 20.3) und pH-abhängigen Wasserstoffkoeffizienten  $\beta_H$  (vgl. Tab. 20.3, Anm. a). Voraussetzung für die Durchführbarkeit einer komplexometrischen Metallionen-Titration ist ein  $K'_B$ -Wert  $> 10^7$  und die Abwesenheit weiterer Kationen mit  $K'_B$ -Werten  $> 10^3$ . Zur Bestimmung des Titrationsendpunktes verwendet man organische Farbindikatoren (Eriochromschwarz T, Murexid, Calconcarbonsäure usw.), die mit dem zu titrierenden Kation farbige und nicht zu stabile Chelatkomplexe bilden und demgemäß gegen Titrationsende unter Farbwechsel von  $edta^{4-}$  verdrängt werden können<sup>4</sup>.

### 1.2.3 Redoxstabilität

Ursachen der Redoxinstabilität bestimmter Oxidationsstufen von Übergangsmetallen (bzw. anderer Elemente) in wässriger Lösung können Reduktions- und Oxidationsreaktionen der Komplexe mit Wasser oder Redoxdisproportionierungen der Koordinationsverbindungen sein.

Nach dem auf S. 253 Besprochenen erfolgt eine Reduktion des Wassers ( $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$ ) durch Elemente oder Verbindungen, deren Normalpotentiale bei pH = 0, 7 bzw. 14 negativer als 0, –0.414 bzw. –0.828 sind. Gemäß nachfolgender Zusammenstellung einiger Normalpotentiale der Elemente Sc bis Zn in saurer Lösung (s. Tab. 20.4) müssen sich aus der 1. Übergangsreihe alle Metalle mit Ausnahme von Kupfer in Säuren unter Wasserstoffentwicklung lösen, falls kinetische Hemmungen ausgeschlossen werden, und zwar Sc, Ti, V, Cr unter Bildung der dreiwertigen Stufe ( $Sc^{2+}$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$  sind in Wasser nicht haltbar), Fe, Co, Ni, Zn unter Bildung der zweiwertigen Stufe. In der 2. und 3. Übergangsreihe vermögen nur die Metalle der

<sup>4</sup> Die Komplexstabilität nimmt mit der Wertigkeit des Metalls zu. Alkalimetalle bilden nur schwache Komplexe mit  $edta^{4-}$  (Tab. 20.3) und stören deshalb die komplexometrische Titration nicht. Drei- und vierwertige Ionen lassen sich wegen der hohen Stabilität der entsprechenden  $edta$ -Komplexe bereits im sauren Milieu titrieren. Im Falle der  $Mg^{2+}$ -Titration mit Eriochromschwarz T muss der pH-Wert  $> 8.5$  sein, damit  $K'_B > 10^7$  wird (wegen der Unlöslichkeit von  $Mg(OH)_2$  im alkalischen Milieu muss der pH-Wert zudem  $< 13$  sein; zur Verhinderung von Hydroxidniederschlägen arbeitet man vielfach in Anwesenheit von  $NH_3$  als »Hilfskomplexbildner«). Da nicht nur  $edta^{4-}$ , sondern auch Eriochromschwarz T mit Ionen wie  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  stärkere Komplexe bildet als  $edta^{4-}$  mit  $Mg^{2+}$ , stören selbst Spuren dieser Ionen die  $Mg^{2+}$ -Bestimmung, falls sie nicht durch Liganden wie  $CN^-$  oder Triethanolamin »maskiert« werden.

Tab. 20.4

$E^\circ$ [V] für pH = 0	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$M \rightleftharpoons M^{2+} + 2 e^-$	< -2.5	-1.628	-1.186	-0.913	-1.180	-0.440	-0.277	-0.257	+0.340	-0.763
$M^{2+} \rightleftharpoons M^{3+} + e^-$	< -0.5	-0.369	-0.256	-0.408	+1.51	+0.771	+1.808	?	+1.8	-

III.–VI. Nebengruppe mit Wasser zu reagieren. Mit der Oxidationsstufe  $n$  eines Metalls nehmen in der Regel die Normalpotentiale der Systeme  $M/Mn^+$  weniger negative (positivere) Werte an (Anhang VI). Negative Oxidationsstufen der Übergangsmetalle stellen hiernach in Wasser nicht haltbare Reduktionsmittel dar.

Eine Oxidation des Wassers ( $2 H_2O \rightleftharpoons 4 H^+ + O_2 + 4 e^-$ ) erfolgt andererseits durch Systeme, deren Normalpotentiale bei pH = 0, 7 bzw. 14 positiver als +1.229, +0.815 bzw. 0.401 V sind (S. 253). Dies trifft im sauren Milieu etwa für das – in Wasser unbeständige – Ion  $Au^+$  zu ( $Au/Au^+$ :  $E^\circ = +1.69$  V;  $Au/Au^{3+}$ :  $E^\circ = +1.50$  V). Entsprechendes gilt für den Übergang einiger hoher Oxidationsstufen in niedrigere (z. B.  $Co^{3+}/Co^{2+}$ :  $E^\circ = +1.808$  V;  $Ag^{2+}/Ag^+$ :  $E^\circ = +1.980$  V;  $MnO_4^-/Mn^{2+}$ :  $E^\circ = +1.51$  V). Insgesamt sinkt die Oxidationskraft vergleichbarer Oxidationsstufen bei frühen (späten) Übergangsmetallen des Langperiodensystems innerhalb der Gruppen von oben nach unten (von unten nach oben). Die Oxidationskraft der verschiedenen Oxidationsstufen erniedrigt sich zudem mit zunehmendem pH-Wert der Lösung; Metallate  $MO_n^{m-}$  mit M in hoher Oxidationsstufe werden deshalb mit Vorteil im stark alkalischen Milieu synthetisiert.

Eine Redoxdisproportionierung eines Metallkations ist dann möglich, wenn das Potential einer Komplexreduktion positiver (weniger negativ) ist als das Potential einer bestimmten Komplexoxidation (vgl. S. 250). Eine spontane Disproportionierung beobachtet man z. B. im Falle der Ionen  $Cu^+$  und  $Au^+$ , die sich in dieser Hinsicht von  $Ag^+$  (disproportionierungsstabil) unterscheiden ( $Cu^+/Cu$ :  $E^\circ = +0.521$  V;  $Cu^+/Cu^{2+}$ :  $E^\circ = +0.159$  V;  $Ag^+/Ag$ :  $E^\circ = +0.800$ ;  $Ag^+/Ag^{2+}$ :  $E^\circ = +1.980$  V;  $Au^+/Au$ :  $E^\circ = +1.69$  V;  $Au^+/Au^{3+}$ :  $E^\circ = +1.40$  V). Disproportionierungsinstabil sind in saurer Lösung des weiteren  $Mn^{3+}$  ( $\rightarrow Mn^{2+}/MnO_2$ ),  $MnO_4^{2-}$  ( $\rightarrow MnO_2/MnO_4^-$ ),  $CrO_4^{3-}$  ( $\rightarrow Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$ ).

Mit der Komplexbildung (Austausch von koordiniertem Wasser gegen andere Liganden) ändern sich die Redoxstabilitäten von Übergangsmetallen wesentlich. Beispielsweise erhöht sich die Reduktionskraft (erniedrigt sich die Oxidationskraft) des Systems  $Fe_{aq}^{2+}/Fe_{aq}^{3+}$  ( $E^\circ = +0.771$  V) nach Überführung in  $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$  ( $E^\circ = +0.361$  V) u. a. als Folge des (Entropiebestimmten) Bestrebens zur Bildung niedrig geladener Reaktanden der Redoxsysteme (vgl. S. 1566). Die Koordination der Übergangsmetallionen mit geeigneten Liganden lässt sich zur Stabilisierung von in Wasser instabilen Oxidationsstufen nutzen, etwa von  $Cu^+$  (z. B. in Form von  $[Cu(CN)_4]^{3-}$ ),  $Cu^{3+}$  (z. B. in Form von Peptidkomplexen in der Natur),  $Ag^{2+}$  (z. B. in Form von  $Ag(py)_4^{2+}$ ),  $Au^+$  (z. B. in Form von  $Au(CN)_2^-$ ),  $Au^{3+}$  (z. B. in Form von  $AuCl_4^-$ ). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang auch die Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen durch Komplexliganden wie CO,  $CN^-$ , bipy und hoher Oxidationsstufen durch  $IO_6^{5-}$ , Makrocyclen.

### 1.3 Der räumliche Bau der Komplexe

**Allgemeines.** Die Konfiguration (Stereochemie; S. 1582) von Koordinationsverbindungen (Komplexen)  $ML_n$ , d. h., die räumliche Anordnung der Liganden L um ein Metallzentrum M hängt bei gegebener Koordinationszahl (Zähligkeit)  $n$  von vielen Faktoren wie der d-Elektronenkonfiguration des Zentralmetalls, den elektronischen und sterischen Ligandenabstoßungen, der Zähigkeit der Liganden ab. Vielfach lässt sich jedoch die Stereochemie der Metallkomplexe  $ML_n$  mit gleichen oder unterschiedlichen ein- oder mehrzähligen Liganden – ähnlich wie jene der Nichtmetallverbindungen (S. 150, 343) – im Sinne des VSEPR-Modells unter der vereinfachenden Annahme näherungsweise vorausbestimmen, dass (i) die  $s^2p^6$ -Rumpff-

**Tab. 20.5** Räumlicher Bau von Komplexen  $ML_n$  der Übergangsmetalle (vgl. Tab. 10.3 auf Seite 350 und Tab. 36.5 auf Seite 2324).

Typ	Komplexe	Beispiele
	Geometrie	(g = gasförmig, v bzw. b = verzerrte bzw. berechnete Struktur)
ML <sub>2</sub>	linear	$MCl_2^-$ (M = Cu, Ag, Au), $M(CN)_2^-/M(PrBu_3)_2^+$ (M = Ag, Au), $Ag(NH_3)_2^+$ , $Ag(S_2O_3)_3^{3-}$ , $HgCl_2$ , $Hg_2Cl_2$ , $M[N(SiMe_3)_2]_2$ (M = Co, Cd), $LnX_2$ (b)
	gewinkelt	$LnH_2$ (b), (Eu,Yb)Tsi <sub>2</sub> , $YH_2^+$ (b), $ScF_2$ (b), $ScH_2$ (b), (Ti,Zr,Hf)O <sub>2</sub> (b), (Nb,Ta)O <sub>2</sub> <sup>+</sup> (b), (Mo,W)O <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (b), (Sc,Y,La)(OH <sub>2</sub> ,NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3+</sup> (b)
ML <sub>3</sub>	trigonal-planar	$Cu(SPM_3)_3^+$ , $Ag(PR_3)_2I$ , $Au(PPh_3)_2Cl$ , $HgI_3^-$ , $M(PPh_3)_3$ (M = Pd, Pt), $M[N(SiMe_3)_2]_3$ (M = Ti, V, Cr, Fe), $LnHal_3$ (g), $ZrH_3^+$ (b)
	pyramidal	$ScH_3$ (b), $LaH_3$ (b), $Ti(H,CH_3)_3^+$ (b), $ZrH_3^+$ (b), $TaMe_3^+$ (b), (Cr,Mo,W)O <sub>3</sub> (b), (Sc,Y,La)(OH <sub>2</sub> ,NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3+</sup> (b), (La,Sm)Dsi <sub>3</sub>
ML <sub>4</sub>	tetraedrisch	$TiCl_4$ , $VCl_4^-$ , $MnCl_4^{2-}$ , $FeCl_4^{1-/2-}$ , $CoCl_4^{2-}$ , $CuBr_4^{2-}$ , $ZnCl_4^{2-}$ , $CrO_4^{2-}$ , $MnO_4^-$ , $FeO_4^{2-}$ , $OsO_4$ , $VOCl_3$ , $CrO_2Cl_2$ , $OsO_3N^-$ , $Cu(CN)_4^{3-}$ , $Zn(CN)_4^{2-}$ , $M(PR_3)_4$ (M = Ni, Pd, Pt, Cu <sup>+</sup> ), $Ni(CO)_4$ , $NiCl_2(PPh_3)_2$ , $TaH_4^+$ (b), $Ti(CH_3)_4$ (b)
	quadr.-pyramidal	$NbH_4^+$ (b), $TaH_4^+$ (b)
	quadratisch-planar	$MCl_4^{2-}/M(NH_3)_4^{2+}$ (M = Pd, Pt), $CuCl_4^{2-}$ , $AgF_4^-$ , $AuBr_4^-$ , $Co(CN)_4^{2-}$ , $Co(SR)_4^-$ , $M(CN)_4^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt), $NiCl_2(PMe_3)_2$ , $RhCl_2(PR_3)_2$
ML <sub>5</sub>	trigonal-bipyramidal	$VCl_5^-$ , $Fe(N_3)_5^{2-}$ , $CuX_5^{3-}$ (X = Cl, Br), $CdCl_5^{3-}$ , $HgCl_5^{3-}$ , $Ni(CN)_5^{3-}$ , $Mn(CO)_5^-$ , $Fe(CO)_5$ , $M(PF_3)_5$ (M = Fe, Ru, Os), $Co(CNMe)_5^+$ , (V,Nb,Ta)Hal <sub>5</sub> , $HfH_5^-$ (b)
	quadratisch-pyramidal	$Nb(NMe_2)_5$ , $CrPh_5^{2-}$ , $MnCl_5^{2-}$ , $Fe(CNBU)_5$ , $Co(CNPh)_5^+$ , $Co(CN)_5^{2-}$ , $Ni(OAsMe_3)_5^{2+}$ , $Ni(CN)_5^{3-}$ , $Pt(ECl_3)_5^{3-}$ (E = Ge, Sn), $Ti(H,Me)_5^-$ (b), (Ta,Nb)(H,Me) <sub>5</sub> (b), $TaMe_5$ , $MoMe_5$ (b), $WH_5^+$ (?)
ML <sub>6</sub>	oktaedrisch (≡ trigonal-antiprismatisch)	$Ti(H_2O)_6^{3-}$ , $ZrCl_6^{2-}$ , $V(H_2O)_6^{2+}$ , $M(CO)_6^-$ (M = V, Nb, Ta), $Cr(NH_3)_6^{3+}$ , $MoCl_6^{3-}$ , $ML_6$ (M = Cr, Mo, W; L = CO, PF <sub>3</sub> ), $Cr(CN)_6^{3-}$ , $Mn(H_2O)_6^{2+}$ , $ReCl_6^{2-}$ , $Re(CN)_6^{5-}$ , $Fe(H_2O)_6^{2+}$ , $FeCl_6^{3-}$ , $Fe(CN)_6^{4-}$ , $Ru(NH_3)_6^{2+}$ , $Co(NH_3)_6^{2+}$ , $CoF_6^{3-}$ , $Co(CN)_6^{3-}$ , $Rh(H_2O)_6^{3+}$ , $IrCl_6^{3-}$ , $Ni(NH_3)_6^{2+}$ , $NiF_6^{2-}$ , $Cu(NH_3)_6^{2+}$ , $Zn(NH_3)_6^{2+}$ , $d^0-MX_6$ (X = Hal, OR, NR <sub>2</sub> )
	trigonal-prismatisch	$M(Y-CR=CR-Y)_3$ (M = Mo, Re, V; Y = S, Se; R = H, CF <sub>3</sub> , Ph) $Cd(acac)_3^-$ , (Sc,Ti,V,Cr,Mn)H <sub>6</sub> <sup>3-/2-/-/0/+</sup> (b), $ZrMe_6^{2-}$ , (V,Nb,Ta)Me <sub>6</sub> <sup>-</sup> (b), $CrMe_6$ (b), (Ta,Re)Me <sub>6</sub> , (Nb,Mo,W)Me <sub>6</sub> (v), (Zn/Os)Me <sub>6</sub> (v, b)
ML <sub>7</sub>	pentagonal-bipyramidal	$ZrF_7^{3-}$ , $LnF_7^{3-}$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Tb), $ReOF_6^-$ , $V(CN)_7^{4-}$ , $V(CN)_6(NO)^{4-}$ , $Mo(CN)_7^{5-}$ , $Re(CN)_7^{4-}$ , $UO_2F_5^{3-}$ , $UO_2(H_2O)_5^{2+}$ , $ReF_7$ , $HfF_7^{3-}$
	überkappt-oktaedrisch	$MoF_7^-$ , $WF_7^-$ , $Mo(CNMe)_7^{2+}$ , $MoCl_4(PR_3)_3$ , $W(CNMe)_7^{2+}$ , $VCl(OPMe_3)_6^{3+}$ , $WBr_3(CO)_4^-$ , (Mo,W)Me <sub>7</sub> <sup>-</sup> , (Mo,W)H <sub>7</sub> <sup>-</sup> (b)
	überkappt-trigonal-prismatisch	$NbF_7^{2-}$ , $MF_7^-$ (M = Nb, Ta), $Mo(CNBU)_7^{2+}$ , $MoX(CNBU)_6^+$ (X = Cl, Br), [WF <sub>6</sub> (2-Fluorpyridin)], (Tc,Re)H <sub>7</sub> (b)
ML <sub>8</sub>	kubisch	$MF_8^{3-}$ (M = Pa, U, Np) <sup>a</sup> , $U(NCS)_8^{4-}$ , $U(bipy)_4$ , $OsH_8$ (b), (Tc,Ru,Rn)H <sub>8</sub> <sup>-</sup> (b)
	quadratisch-antiprismatisch	$Sr(H_2O)_8^{2+}$ , $ZrF_8^{4-b}$ , $TaF_8^{3-}$ , $Mo(CN)_8^{4-b}$ , $W(CN)_8^{4-}$ , $W(CN)_8^{3-}$ , $U(NCS)_8^{4-}$ , $Zr(acac)_4$ , $OsF_8$ (b), (Ta,W,Re)F <sub>8</sub> <sup>2-</sup> , $ReMe_8^{2-}$
	dodekaedrisch	$ZrF_8^{4-b}$ , $Mo(CN)_8^{4-b}$ , $Mo(CN)_4(CNMe)_4$ , $MoH_4(PR_3)_4$ , $M(NCS)_4(H_2O)_4^-$ (M = Nd, Eu), $Cr(O_2)_4^{3-}$ , $Mo(O_2)_4^{2-}$ , $Ti(NO_3)_4$ , $Mn(NO_3)_4^{2+}$ , $Fe(NO_3)_4^-$
ML <sub>9</sub>	KAP <sup>c</sup>	[LaCl(H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> <sup>4+</sup> , [Th(O≡CCF <sub>3</sub> ≡CH≡CMe≡O) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)]
	3fach überkappt-trig.-prismatisch	$M(H_2O)_9^{3+}$ (M = Y, Pr, Sm, Ho, Yb), $MH_9^{2-}$ (M = Tc, Re), $ReH_7D_2$ (D z. B. H <sub>2</sub> O, PR <sub>3</sub> ), $IrH_9$ (b), (Ru,Os)H <sub>9</sub> <sup>-</sup> (b), (Tc,Re)H <sub>9</sub> <sup>2-</sup> (b)
ML <sub>10</sub>	2KAP <sup>d</sup>	$M(NO_3)_5^{2-}$ (M = Ce, Er, Ho), $M(CO_3)_5^{6-}$ (M = Th, Ce)
ML <sub>11</sub>	oktadekaedrisch	$La(NO_3)_3(H_2O)_5$ , $Th(NO_3)_4(H_2O)_3$
ML <sub>12</sub>	ikosaedrisch	$M(NO_3)_6^{3-}$ (M = Ce, La, Th), $Zr(BH_4)_4$

a Mit Na<sup>+</sup>-Gegenion; es liegt CaF<sub>2</sub>-Struktur vor, wobei Na  $\frac{3}{8}$ , M  $\frac{1}{8}$  der kubischen Lücken einer einfach kubischen Fluorid-Packung besetzt.

b In Abhängigkeit vom Gegenion quadratisch-antiprismatisch oder dodekaedrisch.

c KAP = überkappt quadratisch-antiprismatisch.

d 2 KAP = zweifach überkappt quadratisch-antiprismatisch.

außenelektronen der Metallatome  $d^n$ -M ( $n = 0-10$ ) eine sphärische Verteilung aufweisen und somit keinen Einfluss auf die Anordnung der Liganden von M ausüben (vgl. Ausnahmen bei zwei- und dreizähligen Atomen  $d^0$ -M) und dass (ii) die wirksamen Abstoßungskräfte zwischen allen Metall-Ligand-Bindungen und allen Liganden dann so behandelt werden können, als würden sie von einem Punkt der einzelnen Bindungen, den »effektiven Bindungszentren«, ausgehen. Dies führt bei Komplexen  $Ma_n$  mit gleichen einzähligen Liganden  $L = a$  dazu, dass sich die effektiven Bindungszentren (und natürlich auch die Liganden  $a$ ) auf einer Kugelschale mit M als Mittelpunkt möglichst weit voneinander entfernen (der Radius der Kugelschale ist durch die Anziehung Metall/Ligand und Abstoßung Ligand/Ligand gegeben).

Bei Komplexen mit unterschiedlichen ein- und/oder mehrzähligen Liganden haben die effektiven Bindungszentren naturgemäß verschiedene Abstände (»effektive Bindungslängen«) zum Metallzentrum. Und zwar verringern sich die effektiven Bindungslängen für Liganden hinsichtlich eines bestimmten Zentrums in der Reihe: ungeladene Liganden ( $OR_2$ ,  $NR_3$ ,  $PR_3$  usw.) > geladene Liganden ( $Hal^-$ ,  $OR^-$  usw.) bzw.  $F^- > Cl^-, Br^- > R^- > O^{2-} > S^{2-}, Se^{2-}$  bzw.  $F^- > OR^- > NR_2^- > CR_3^-$  ( $R =$  organischer Rest). In gleicher Reihenfolge wächst dann die Abstoßung der Metall-Ligand-Bindungen. Die effektiven Bindungslängen für nicht-bindende Elektronen in Komplexen  $(:)_mML_n$ , d. h. die stereochemische Wirkung ungebundener Valenzelektronen hängt von M, L,  $m$  und  $n$  ab (s. unten). In der Regel sind nichtbindende s,p-Elektronen stereochemisch beachtlich wirksam und stärker abstoßend als Bindungselektronen (S. 150, 343). Nicht-bindenden d-Elektronen kommt mäßige stereochemische Wirksamkeit (vgl. Komplexe mit vier- bis sechszähligen Zentralatom, unten) bzw. keine derartige Wirkung zu (gilt streng bei Komplexzentren, deren fünf d-Orbitale mit keinem, je einem bzw. je zwei Elektronen besetzt sind, also bei Vorliegen von  $d^0$ -, high-spin- $d^5$ -,  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration). Nicht-bindende f-Elektronen sind stereochemisch unwirksam.

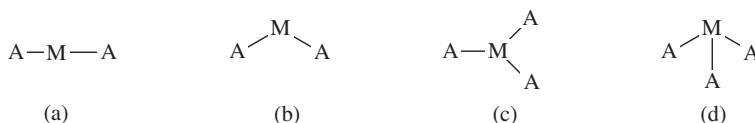
Das Verhältnis  $R(a/b)$  zweier effektiver Bindungslängen (»effektives Bindungslängenverhältnis«) ist ein – von Komplex zu Komplex übertragbares – inverses Maß für die relative gegenseitige Abstoßung der Metall-Ligand-Bindungen  $a$  und  $b$ . Ist  $R(a/b) > 1$  ( $< 1$ ), so ist die Abstoßung von  $a$  kleiner als von  $b$  (größer als von  $b$ ). Vergleicht man somit die effektive Bindungslänge eines Liganden  $a$  mit der eines in oben wiedergegebenen Reihen rechts (links) stehenden Liganden  $b$ , so ergeben sich  $R(a/b)$ -Werte  $> 1$  ( $< 1$ ). Beispielsweise findet man für  $R(L_{\text{ungeladen}}/L_{\text{geladen}})$  häufig Werte um 1.2 und dementsprechend für  $R(L_{\text{geladen}}/L_{\text{ungeladen}})$  Werte um 0.8; für Komplexe  $[MCl_3(CH_3)]^-$  mit  $M = Al, Ga, In$  beträgt  $R(Cl/CH_3)$  ca. 1.4, für  $X_3M=O$  mit  $M = P, N, S^+$  ergibt sich  $R(X/O)$  zu ca. 1.5 ( $X = F$ ), 1.2 (Br), 1.1 (Phenyl). Nicht von Komplex zu Komplex übertragbar sind die Werte  $R(:/L)$  bzw.  $R(L/:)$ , da die effektiven Bindungslängen für nicht-bindende Elektronen E in Komplexen  $(:)_mML_n$  in stärkerem Maße vom Zentralatom (d. h. von Haupt- und Nebenquantenzahl der mit freien Elektronen besetzten Orbitale), den Liganden L und auch der Koordinationszahl  $n$  abhängen.

Nachfolgend werden mögliche ideale Konfigurationen von Komplexen  $ML_n$  mit zwei- bis zwölfzähligen Metallzentren besprochen (vgl. Tab. 20.5 sowie Tab. 36.5 auf Seite 2324). Bedingt durch Einflüsse nicht-bindender d-Elektronen, durch eine nicht sphärische Verteilung der Rumpfelektronen sowie durch die Koordination der Metallzentren mit unterschiedlichen ein- und/oder mehrzähligen Liganden weichen die realen Konfigurationen von den idealen Komplexgeometrien mehr oder weniger ab (Abstands- und/oder Winkelverzerrungen der Koordinationspolyeder; vgl. hierzu auch S. 150, 343). Insbesondere mehrzählige Liganden mit kleinem Abstand (»Spannweite«, »Biss«) der Donoratome (»Ligatoren«) können erhebliche Abweichungen von der Idealgeometrie bedingen (die Abweichungen wachsen mit zunehmendem Biss, d. h. abnehmendem Verhältnis der Spannweite der effektiven Bindungslängen der Ligaturen L zum ML-Abstand). Führt hierbei die Koordination zu dreigliederigen oder anellierten dreigliederigen Chelatringen, so lassen sich die mehrzähligen Liganden andererseits vereinfachenderweise wie einzählige behandeln. In Komplexen wie  $CrO(O_2)_2L$  (zwei dreigliederige  $CrO_2$ -Chelatringe) bzw.  $Mn(CO)_5(\pi-C_5H_5)$  (fünf anellierte dreigliederige  $MnC_2$ -Chelatringe) besitzt dann das Me-

tallatom nicht die Koordinationszahl sechs bzw. acht, sondern die Koordinationszahl vier (tetraedrische Umgebung).

In den nachfolgend vorgestellten Liganden-Konfigurationen des Typus  $MA_xB_yC_z \dots$  für Komplexe  $ML_n$  bedeuten A, B, C ... Ligandenplätze in Koordinationspolyedern (gleiche Buchstaben weisen auf äquivalente Plätze); in  $ML_n$  steht L für gleichartige sowie ungleichartige Liganden oder Ligandenarme ( $L = a, b, c \dots, L/L = a^{\wedge}a, a^{\wedge}b \dots$  usw.). Bezüglich der Liganden-Koordination für Nichtmetallkomplexe  $EL_n$  vgl. S. 343f.

**Komplexe mit zwei- bzw. dreizähligen Zentralmetall** haben linearen, gewinkelten, trigonal-planaren bzw. pyramidalen Bau (Abb. 20.9a und b):

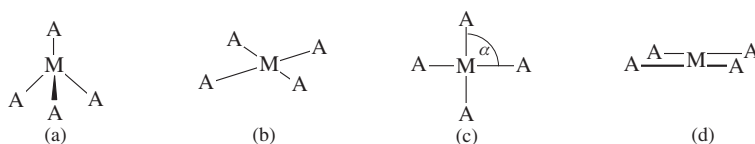


**Abb. 20.9** Lineare (a), gewinkelte (b), trigonal planare (c) bzw. -pyramidale (d) Metallkoordination.

Diese Komplextypen sind nicht sehr verbreitet, da Übergangsmetalle die Ausbildung höherer Koordinationszahlen anstreben. Demgemäß enthalten selbst Komplexe mit der Summenformel  $ML_2$  und  $ML_3$  vielfach keine zwei- oder dreizähligen Metalle, sondern – als Folge einer Polymerisation von  $ML_2$  und  $ML_3$  über L-Brücken (Bildung oligonuklearer Komplexe) – höherzählige Zentren M. Auch vermögen »echte« Komplexe  $ML_2$  und  $ML_3$  in der Regel noch zusätzliche Liganden L zu koordinieren. In der Gasphase sind die Metallzentren der Komplexe  $ML_2$  und  $ML_3$  – falls sich letztere beim Verdampfen nicht zersetzen – naturgemäß zwei- und dreizählig.

Die lineare und trigonal-planare Koordination (vgl. Tab. 20.5) wird in einigen Fällen bei Ni(0), Pd(0), Pt(0), Cu(I), Ag(I), Au(I), Zn(II), Cd(II) und Hg(II) – also Übergangsmetallen mit  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration – beobachtet. Sperrige Liganden fördern bei diesen Metallen naturgemäß die »niedrige« Koordination und machen diese bei Ni(0), Zn(II) und Cd(II) erst möglich. Zum Beispiel bilden unter den Übergangsmetallen Ni(0), Pd(0) und Pt(0) tetraedrische Phosphankomplexe  $M(PMe_3)_4$ . Ein Ersatz der weniger sperrigen Trimethyl- durch sperrigere Triphenyl- oder extrem sperrige Tri-tert-butylphosphan-Liganden führt zur Bildung von trigonal-planar- bzw. linear-gebauten Komplexen ( $M(PPh_3)_3$  bzw.  $M(PtBu_3)_2$ ). Sehr sperrige Amid- bzw. Alkyl-Liganden  $NR_2^-$  bzw.  $CHR_2^-$  (R z. B.  $SiMe_3$ ) führen in Ausnahmefällen auch bei anderen Übergangsmetallen zu niedrigen Koordinationszahlen (Tab. 20.5). Gewinkelte und pyramidale Koordination wird aus den auf S. 353 näher erläuterten Gründen gegebenenfalls bei Komplexen  $ML_n$  mit vergleichsweise heteropolaren ML-Bindungen gefunden (vgl. Tab. 20.5).

**Komplexe mit vierzähligen Zentralmetall** haben in der Regel tetraedrischen oder quadratisch-planaren Bau (Abb. 20.10a und b):



**Abb. 20.10** Tetraedrische (a, c) sowie quadratisch-planare (b, d) Metallkoordination.

In ersterer Struktur nehmen die 4 Liganden gleichwertige tetraedrische, in letzterer Struktur gleichwertige quadratisch-planare Eckplätze ein ( $\sphericalangle AMA = 109.5^\circ$  im Tetraeder,  $90^\circ$  im Quadrat). Blickt man hierbei in Richtung M auf eine AA-Kante des Tetraeders oder Quadrats mit dem Zentrum in der Papierebene und projiziert diese sowie die darunter liegende AA-Kante auf



die Papierebene, so resultieren die Formelbilder Abb. 20.10 (c) und (d). Gemäß dieser Darstellung stehen die Liganden im Falle des Tetraeders auf Lücke, im Falle des Quadrats auf Deckung. In Übereinstimmung mit Berechnungen nach dem VSEPR-Modell ist infolgedessen der Energieinhalt der quadratisch-planaren Koordination deutlich höher als der der tetraedrischen Koordination (jeweils dieselben Liganden). Auch sind tetraedrische Komplexe vergleichsweise starr, da Pseudorotationen über energiereiche quadratisch-planare Übergangsstufen führen (Gang von  $\alpha$  in Abb. 20.10c:  $90^\circ \rightleftharpoons 0^\circ$ ).

Günstige Bedingungen für die tetraedrische Koordination (Tab. 20.5) sind große und/oder hoch geladene Liganden sowie kleine und/oder  $d^{10}$ -konfigurierte Metallzentren. Tetraedrisch koordiniert sind demgemäß Übergangsmetalle u. a. in Halogeno- und Oxometallaten  $MX_4^{n-}$  ( $X = Cl, Br, O$ ) und deren Derivaten, in vielen Zn(II)- und Cd(II)-Komplexen mit unterschiedlichen Liganden sowie in Co/Rh/Ir(-I)-, Ni/Pd/Pt(0)-, Cu/Ag/Au(I)-Komplexen mit Liganden wie CO,  $CN^-$ ,  $PR_3$ ,  $Cl^-/PR_3$ ,  $Br^-/PR_3$  (vgl. Tab. 20.5). Auch Co(0,I,II), Ni(I,II) und Cu(II) sind gelegentlich tetraedrisch koordiniert. Tetraedrische Komplexe des Typs  $Ma_4$  mit vier gleichen Liganden sind in der Regel regulär gebaut. Als Folge geringer Einflüsse nicht-bindender d-Elektronen beobachtet man in wenigen Fällen eine in Richtung der quadratisch-planaren Koordination winkelverzernte Geometrie (vgl. Formelbild Abb. 20.10c,  $\alpha < 90^\circ$  z. B.  $RuO_4^-$ ,  $NiCl_4^{2-}$ ). Stärkere Wirkungen der d-Elektronen bedingen letztendlich einen quadratisch-planaren Bau von  $Ma_4$ - und  $Mb_4$ -Komplexen (vgl. weiter unten). Komplexe mit unterschiedlichen Liganden wie  $Ma_3b$  oder  $Ma_2b_2$  weisen als Folge ungleicher Abstoßungskräfte der Metall-Ligand-Bindungen selbst in den Fällen, in welchen entsprechende  $Ma_4$ -Komplexe regulär-tetraedrisch wären, naturgemäß verzerrt-tetraedrischen Bau auf (vgl. hierzu S. 348).

Hinsichtlich der tetraedrischen (aber auch hinsichtlich der trigonal-bipyramidalen, quadratisch-pyramidalen und oktaedrischen) Koordination ist die quadratische Koordination in der Regel energetisch benachteiligt. Man beobachtet sie insbesondere in den Fällen, in welchen geeignete Liganden eine quadratisch-planare Komplexgeometrie bedingen (z. B. Porphin, Phtalocyanin, S. 1557) oder fördern (z. B. 1,2-Dithiolenat  $^-S-CR=CR-S^-$ ) bzw. in welchen die Metallzentren eine geeignete Elektronenkonfiguration aufweisen (bevorzugt low-spin- $d^8$ -Zentren Co/Rh/Ir(I), Ni/Pd/Pt(II), Cu/Ag/Au(III)). Beispiele letzteren Typs sind etwa *cis*- $PtCl_2(NH_3)_2$  (»*cis*-Platin«; Antitumormittel),  $RhCl(PR_3)_3$  (»Wilkinsons Katalysator«, vgl. S. 2012),  $IrCl(CO)(PPh_3)_2$  (»Vaskas Verbindung«, vgl. S. 2013),  $NiL_2$  mit  $L =$  Anion von Diacetyldioxim  $HON=CMe-CMe=NOH$  (»Tschugaeff Reagens« zum Nachweis von  $Ni^{2+}$ , S. 2030) und viele andere Verbindungen (vgl. Tab. 20.5). Aus Berechnungen nach dem VSEPR-Modell folgt hierbei, dass bereits geringe Elektronendichten beiderseits des  $Ma_4$ -Quadrats genügen, um – als Folge einer stereochemischen Wirksamkeit von d-Elektronen – die quadratisch-planare Koordination hinsichtlich der tetraedrischen zu stabilisieren. Derartige Elektronendichten werden offensichtlich insbesondere bei low-spin- $d^8$ -Konfiguration wirksam (bezüglich einer Erklärungsmöglichkeit vgl. S. 1601). Die Tendenz zur Umwandlung tetraedrischer in quadratische  $d^8$ -Komplexe  $ML_4$  sinkt insgesamt mit wachsender sterischer und elektrostatischer Abstoßung der Liganden sowie in der Reihe  $Pt(II) > Pd(II) > Ni(II)$  (Entsprechendes gilt für die Cobalt- und Kupfergruppe). Ni(II) weist bereits vergleichbares Bestreben zur Bildung tetraedrischer und quadratisch planarer Komplexe auf, sodass elektrostatische und sterische Effekte die Komplexkonfiguration in besonderem Maße beeinflussen. Zum Beispiel hat  $Ni(CN)_4^-$  quadratisch-planare,  $NiCl_4^{2-}$  tetraedrische Struktur; auch ist *trans*- $NiCl_2(PMe_3)_2$  quadratisch-planar und *trans*- $NiCl_2(PPh_3)_2$  verzerrt-tetraedrisch gebaut, während *trans*- $NiCl_2(PPh_2R)_2$  ( $R = CH_2Ph$ ) sowohl in einer quadratisch-planaren als auch tetraedrischen Form im Gleichgewicht existiert (S. 452). In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass  $CuX_4^{2-}$  in  $(NH_4)_2CuCl_4$  quadratisch-planar, in  $Cs_2CuBr_4$  (größerer Halogenid-Ligand) tetraedrisch gebaut ist.

**Komplexe mit fünfzähligem Zentralmetall** haben trigonal-bipyramidalen oder quadratisch-pyramidalen Bau (Abb. 20.11a und b):

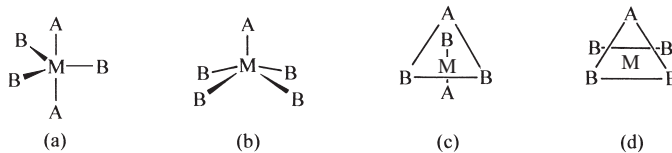


Abb. 20.11 Trigonal-bipyramidale (a, c) sowie quadratisch-pyramidale (b, d) Metallkoordination.

In ersterer Struktur nehmen zwei Liganden axiale Plätze (A), drei Liganden äquatoriale Plätze (B) einer trigonalen Bipyramide ein ( $\angle AMB = 90^\circ$ ,  $\angle BMB = 120^\circ$ ;  $r_{MA} \geq r_{MB}$ ), in letzterer Struktur sind Liganden axial (A) und in der Basis der quadratischen Pyramide (B) lokalisiert ( $\angle AMB \approx 100^\circ$ ;  $r_{MA} \leq r_{MB}$ ). Ein »symmetrischer« Bau mit fünf äquivalenten Metall-Ligand-Bindungen ist im Falle der Fünffachkoordination  $Ma_5$  – anders als bei der Vier- und Sechsfachkoordination  $Ma_4$  und  $Ma_6$  – nicht verifizierbar. Tatsächlich stellen aber Komplexe  $Ma_5$  in der Regel nicht-starre, fluktuierende Moleküle dar (vgl. S. 893), sodass die fünf Liganden a wegen ihres raschen Platzwechsels im zeitlichen Mittel gleichartig an das Zentralmetall geknüpft sind (vgl. hierzu die Berry sowie Turnstile Rotation, S. 199).

Blickt man von oben auf das vordere  $AB_2$ -Dreieck der trigonalen Bipyramide oder quadratischen Pyramide, deren Zentrum in der Papierebene lokalisiert sei, so liegen zwei Ligandenplätze (AB in ersterem, BB in letzterem Falle) hinter der Papierebene. Die Projektion der betreffenden  $AB_2$ -Dreiecke und der AB- bzw. BB-Kante auf die Papierebene führt zu den Abb. 20.11c und d. Ihnen ist zu entnehmen, dass die Liganden in beiden Anordnungen auf Lücke stehen, was auf einen vergleichbaren Energieinhalt beider Koordinationen weist (nach VSEPR-Modellrechnungen ist die trigonal-bipyramidale Anordnung von fünf gleichen Liganden in Komplexen  $Ma_5$  geringfügig stabiler als die quadratisch-pyramidale). Beachtlich instabiler und bisher nicht beobachtet ist die pentagonal-planare Koordination eines Metallzentrums.

Die Fünffachkoordination (Tab. 20.5) ist seltener als die Vier- und Sechsfachkoordination (Analoges gilt für die Koordination von Metallen mit drei oder sieben, d. h. einer ungeraden Anzahl von Liganden). Selbst bei Komplexen mit der Summenformel  $ML_5$  ist die Fünffachkoordination als Folge des Bestrebens zum Übergang in die Vier- und Sechsfachkoordination vielfach nicht realisiert. Der betreffende Übergang wird durch Dissoziation oder Assoziation der Komplexe erzielt ( $ML_5 \rightarrow ML_4 + L$ ,  $2 ML_5 \rightarrow ML_4 + ML_6$ ,  $n ML_5 \rightarrow (ML_5)_n$ ). So liegen etwa im Falle von  $Cs_3CoCl_5$  bzw.  $(NH_4)_3ZnCl_5$  Mischkristalle aus  $Cs_2CoCl_4$  bzw.  $(NH_4)_2ZnCl_4$  und  $CsCl$  bzw.  $NH_4Cl$  vor. Auch ist  $CoCl_2(\text{dien})$  in kondensierter Phase wie folgt gebaut:  $[Co(\text{dien})_2]^{2+}[CoCl_4]^{2-}$ . Schließlich haben die festen Pentahalogenide  $MCl_5$  ( $M = Nb, Ta, Mo, W, Re, Os, U$ ),  $M'F_5$  ( $M' = Nb, Ta, Mo, W, Ru, Os, Rh, Ir, Pt$ ),  $M''F_5$  ( $M'' = Tc, Re, Bi, U$ ) dimere (M), tetramere ( $M'$ ) bzw. polymere ( $M''$ ) Strukturen mit oktaedrisch-kordinierten Zentren (monomer sind viele Pentahalogenide in der Gasphase).

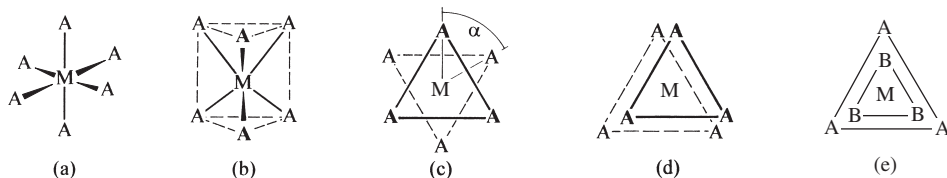
Tatsächlich ist aber die Fünffachkoordination hinsichtlich der Vier- und Sechsfachkoordination energetisch nur wenig benachteiligt und findet sich bei den Übergangsmetallen (insbesondere der 1. Übergangsreihe) häufiger als früher angenommen wurde (Tab. 20.5). Darüber hinaus verlaufen Substitutionen an tetraedrischen Zentren (S. 1625) vielfach auf assoziativem, Substitutionen an oktaedrischen Zentren (S. 1628) bevorzugt auf dissoziativem Wege über Komplexe mit fünfzähligen Zentren, wobei in beiden Fällen häufig sehr rasche Reaktionen beobachtet werden (kleine Aktivierungsenergien der Substitution).

Bei Komplexen  $Ma_5$  mit fünf gleichen Liganden beobachtet man in der Praxis teils die trigonal-bipyramidale, teils die quadratisch pyramidale Konfiguration (vgl. Tab. 20.5). Allerdings weisen kristalline  $Ma_5$ -Komplexe meist keine ideale Geometrie auf: als Folge von Packungseffekten wird die trigonal-bipyramidale Struktur mehr oder weniger in Richtung der quadratisch-pyramidalen Konfiguration verzerrt und umgekehrt (gegenionabhängig können Komplexe  $Ma_5$  sogar in beiden Strukturen existieren). Neben Winkelverzerrungen beobachtet

man in Komplexen  $Ma_5$  als Folge von Einflüssen nicht-bindender d-Elektronen in einigen Fällen zudem Abstandsverzerrungen: die axialen Bindungen sind dann bei trigonal-bipyramidaler Koordination nicht länger, sondern kürzer, bei quadratisch-planarer Koordination nicht kürzer, sondern länger als die verbleibenden Bindungen. In derartigen Komplexen  $Ma_5$  werden gewissermaßen lineare bzw. quadratisch-planare Einheiten  $Ma_2$  bzw.  $Ma_4$  zusätzlich von drei bzw. einem Liganden schwach koordiniert. Beispiele ersteren Falles sind etwa  $CuCl_5^{3-}$ ,  $CuBr_5^{3-}$ ,  $HgCl_5^{3-}$ , Beispiele letzteren Falles  $MnCl_5^{2-}$ ,  $Co(CN)_5^{3-}$ ,  $Ni(CN)_5^{3-5}$ .

In Komplexen  $Ma_n b_{5-n}$  ( $n = 1-4$ ) mit unterschiedlichen Liganden a und b nehmen nach dem VSEPR-Modell die Donoren geringerer effektiver Bindungslänge axiale Positionen in der trigonalen Bipyramide ein, während in der quadratischen Pyramide ein derartiger Donor axial, zwei Donoren aber in der Basis an entgegengesetzten Ecken sitzen. Mit abnehmendem effektivem Bindungslängenverhältnis  $R(a/b)$  ist dabei zunächst die trigonal-bipyramidale, dann die quadratisch-pyramidale und schließlich (falls ein Ligand ein freies s,p-Elektronenpaar darstellt) wieder die trigonal-bipyramidale Anordnung am stabilsten. Dementsprechend haben Metallkomplexe  $Ma_4b$ ,  $Ma_3b_2$ ,  $Ma_2b_3$  und  $Mab_4$  mit einfach-geladenen Liganden a und ungeladenen Liganden b in der Regel trigonal-bipyramidale Koordination mit axial gebundenen Liganden b (z. B.  $Mo(OR)_4(NHMe_2)$  ( $R = 1$ -Adamantyl),  $VCl_3(NMe_2)_2$ ,  $CoCl_3(PEt_3)_2$ ,  $NiBr_2(PMe_3)_3$ ,  $NiBr(PMe_3)_4^+$ ; axiale Liganden unterstrichen; in letzteren Beispielen sind ein bis drei  $PR_3$ -Liganden äquatorial angeordnet). Man beobachtet aber auch quadratisch-pyramidalen Bau wie etwa im Falle von  $RuCl_2(PPh_3)_3$  (Chlorid in der Basis). Metallkomplexe  $Mab_4$  mit mehrfach geladenen Liganden a (kurze effektive Bindungslänge) und einfach geladenen Liganden b sind andererseits in der Regel quadratisch-pyramidal mit axialem a gebaut (z. B.  $MOCl_4^-$  mit  $M = Cr, Mo, Re$ ,  $MNCl_4^-$  mit  $M = Mo, Re, Ru, Os$ ).

**Komplexe mit sechszähligem Zentralmetall** haben in der Regel oktaedrischen oder trigonal-prismatischen Bau (Abb. 20.12a und b):



**Abb. 20.12** Oktaedrische (a, c), trigonal-prismatische (b, d) sowie verzerrt-trigonal-prismatische = spitzengekappt-trigonal-pyramidale (e) Metallkoordination.

In ersteren Strukturen nehmen die 6 Liganden gleichwertige oktaedrische, in letzteren Strukturen gleichwertige trigonal-prismatische Eckplätze (A) ein ( $\sphericalangle AMA = 90^\circ$ ). Blickt man senkrecht auf ein AAA-Dreieck im Oktaeder oder trigonalen Prisma und projiziert dieses sowie das darunter lokalisierte AAA-Dreieck auf die Papierebene, so resultieren die Abb. 20.12c und d, wonach die Liganden im Falle des Oktaeders auf Lücke, im Falle des trigonalen Prismas auf Deckung stehen. In Übereinstimmung mit Berechnungen nach dem VSEPR-Modell ist infolgedessen die oktaedrische Koordination energieärmer als die trigonal-prismatische; auch sind oktaedrische Komplexe vergleichsweise starr, da Pseudorotationen über energiereiche trigonal-prismatische Übergangsstufen führen (Gang von  $\alpha$  in Abb. 20.12c:  $60^\circ \rightleftharpoons 0^\circ$ ).

<sup>5</sup> Die schwache Koordination gewisser Liganden auf einer oder beiden »offenen« Seiten der quadratisch-planaren Komplexe kann mit einem kleinen Energiegewinn verbunden sein. Demgemäß bilden quadratisch-planar-gebaute Komplexe häufig zudem gestreckt-quadratisch-pyramidale bzw. gestreckt-oktaedrisch-gebaute Komplexe: z. B.  $PdBr(PR_3)_3^+ + Br^- \rightarrow PdBr_2(PR_3)_3$  (Bromid axial und in der Basis);  $Cu(NH_3)_4^{2+} + 2 H_2O \rightarrow Cu(NH_3)_4(H_2O)_2^{2+}$  (beide  $H_2O$ -Moleküle axial). In analoger Weise leiten sich von linearen Komplexen gestauchte trigonal- bzw. quadratisch-bipyramidale Komplexe ab.

Die – selten anzutreffende – trigonal-prismatische Koordination (Abb. 20.12d) lässt sich nicht nur durch Vergrößerung des Winkels  $\alpha$  verändern (Übergang in die – häufig anzutreffende – trigonal-antiprismatische Koordination, Abb. 20.12c), sondern auch durch Verkleinerung einer  $A_3$ -Dreiecksfläche hinsichtlich der gegenüberliegenden  $A_3$ -Dreiecksfläche (Übergang in eine – nur bei Vorliegen geeigneter Liganden (s. unten) anzutreffende – »verzerrte trigonal-prismatische = spitzengeknappte trigonal-pyramidale Metallatom-Koordination«, Abb. 20.12e). In ersteren (letzteren) Fällen erniedrigt sich die  $D_{3h}$ -Symmetrie des trigonalen Prismas nach  $D_{3d}$  (nach  $C_{3v}$ ). Beachtlich instabiler als die oktaedrische Koordination und selten wie die trigonal-prismatische Koordination ist auch die pentagonal-pyramidale Koordination eines Metallzentrums. Somit spielen die trigonal-/quadratisch-/pentagonal-pyramidale Metallatom-Koordinationen eine sehr große/mittlere/sehr kleine Rolle.

Die oktaedrische Koordination (Tab. 20.5) spielt bei allen Elementen bis auf den Wasserstoff und die leichten Hauptgruppenelemente eine mehr oder weniger große Rolle. Sie ist die am meisten beobachtete Konfiguration der Übergangsmetallkomplexe (vgl. Tab. 20.5). Oktaedrische Komplexe des Typs  $Ma_6$  mit sechs gleichen einzähnigen Liganden sind vielfach regulär gebaut. In einer Reihe von Fällen wie etwa  $Cr(II)$ -,  $Mn(III)$ - oder  $Cu(II)$ -Komplexen findet man als Folge von d-Elektroneneinflüssen aber auch verzerrte oktaedrische Geometrien. Die Verzerrungen betreffen hierbei – anders als im Falle der tetraedrischen Koordination – nicht die Bindungswinkel, sondern – wie im Falle der Komplexe mit fünfzähligem Zentrum – die Bindungsabstände: eine Achse des  $Ma_6$ -Oktaeders ist, verglichen mit den beiden anderen Oktaederachsen, verlängert oder verkürzt, sodass also sechs a-Liganden in  $Ma_6$  die Ecken einer gestreckten oder gestauchten quadratischen Bipyramide mit M im Mittelpunkt einnehmen (z. B. gestreckt:  $Cu(NH_3)_6^{2+}$ ; sowohl gestreckt wie gestaucht:  $Cu(NO_2)_6^{4-}$ ; fluktuierend:  $Cu(py')_6^{2+}$  mit  $py' = \text{Pyridinoxid}$ ; bezüglich einer Erklärungsmöglichkeit des d-Elektroneneinflusses vgl. Ligandenfeld-Theorie, S. 1592).

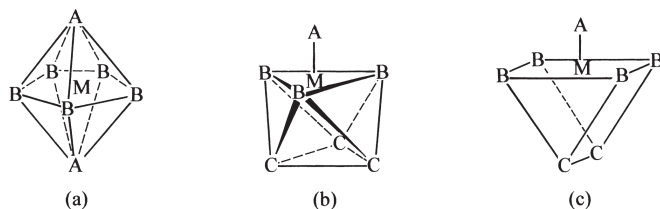
Komplexe mit unterschiedlichen einzähnigen Liganden wie  $Ma_5b$  oder  $Ma_4b_2$  weisen als Folge ungleicher Abstoßungskräfte der Metall-Ligand-Bindungen in Übereinstimmung mit Berechnungen nach dem VSEPR-Modell einen winkerverzerrt-oktaedrischen Bau auf. Ist dabei in  $Ma_5b$ -Komplexen die Abstoßung der Mb-Bindung wie im Fall von  $OsNCl_5^{2-}$  oder  $VOF_5^{2-}$  größer (wie im Falle von  $FeCl_5(H_2O)^{2+}$  oder  $RhCl_5(H_2O)^{2+}$  kleiner) als die der Ma-Bindungen, dann ist der Winkel  $aMb > 90^\circ$  ( $< 90^\circ$ ) und die axiale Ma-Bindung länger (kürzer) als die übrigen Ma-Bindungen. Ist andererseits bei  $Ma_4b_2$ -Komplexen die Abstoßungskraft der Ma-Bindungen nicht sehr verschieden von der der vergleichbaren Mb-Bindungen (sehr viel kleiner als die der Mb-Bindungen), so berechnet sich ein ähnlicher Energiegehalt für die *cis*- und *trans*-Konfiguration (ein geringerer Energiegehalt für die *trans*-Konfiguration). Beispiele für letzteren Fall sind etwa die Komplexe  $VO_2X_4^{2-}$ ,  $MoO_2(CN)_4^{3-}$  und  $ReO_2(CN)_4^{3-}$  mit *trans*-konfigurierten  $MO_2$ -Gruppen. Verzerrt oktaedrischen Bau findet man naturgemäß auch bei Komplexen  $Ma_4b_2$ , deren Metallzentrum bereits bei entsprechenden Komplexen  $Ma_6$  mit gleichen Liganden aufgrund von d-Elektroneneinflüssen verzerrt koordiniert sind (vgl. oben und Anm.<sup>5</sup>).

Verzerrungen des Ligandenoktaeders haben schließlich auch mehrzählige Liganden zur Folge. Z. B. werden oktaedrische Komplexe  $M(a^{\wedge}a)_3$  und  $M(a^{\wedge}b)_3$  mit drei gleichen zweizähligen Liganden im Sinne des VSEPR-Konzepts in Richtung trigonal-prismatischen Koordination verzerrt. Und zwar wächst die Verzerrung mit abnehmendem »Biss« der Donoratome. In gleicher Richtung verkleinert sich dann der Winkel  $\alpha$  (vgl. Abb. 20.12c). Als Beispiele seien genannt:  $Mo(acac)_3$  ( $\alpha = 58^\circ$ ),  $Co(en)_3^{3+}$  ( $54^\circ$ ),  $Cr(ox)_3^{3-}$  ( $48^\circ$ ),  $Co(NO_3)_3$  ( $40^\circ$ ) ( $\alpha = 60$  bzw.  $0^\circ$  bei oktaedrischem bzw. trigonal-prismatischem Komplexbau). In Ausnahmefällen beobachtet man sogar reguläre trigonal-prismatische Koordination wie im Falle von Verbindungen  $M(a^{\wedge}a)_3^{n-}$  mit  $a^{\wedge}a = \text{S}^{\ominus}\text{C}=\text{C}=\text{C}^{\ominus}\text{S}^{\ominus}$  (vgl. Tab. 20.5, sowie die NiAs-Struktur, S. 136, 2032). Auch Komplexe  $ML_n$  mit nicht allzu elektronegativen Liganden L wie etwa die Methylgruppe  $CH_3$  weisen eine trigonal-prismatische Struktur auf, wobei in Abhängigkeit von der Art und Oxidationsstufe des Metallzentrums neben einer regulären auch eine irreguläre (verzerrte) trigonal-prismatische (spitzengeknappte trigonal-pyramidale) Koordination (Abb. 20.12d) beob-

achtet wird. Letztere Sachverhalte folgen weniger aus dem VSEPR-Modell als vielmehr aus dem – mit  $sd^5$ -Hybridorbitalen operierenden – VB-Modell (S. 1588).

In anderer Weise als Komplexe  $M(a^{\wedge}a)_3$  sind oktaedrische Komplexe  $M(a^{\wedge}a)_2b_2$  mit zwei *cis*- oder *trans*-ständigen einzähligen Liganden  $b$  und zwei zweizähligen Liganden  $a^{\wedge}a$  verzerrt (*cis*-Konfiguration ist bei kleinem, *trans*-Konfiguration bei großem »Biss« der zweizähligen Liganden bevorzugt, z. B. *cis*- $Co(NO_3)_2(OPMe_3)_2$ , *cis*- $MoO_2(acac)_2$ , *cis*- $Pt(en)_2Cl_2$ , *trans*- $Mn(acac)_2(H_2O)_2$ , *trans*- $Ni(en)_2(H_2O)_2^{2+}$ ). Besonderes Interesse beanspruchen in diesem Zusammenhang Komplexe des Typs  $M(a^{\wedge}a)_2bc$ . Derartige Verbindungen weisen eine verzerrt pentagonal-pyramidale Koordination der Metallatome auf, falls sich die einzähligen Liganden wesentlich in ihren effektiven Bindungslängen unterscheiden und den zweizähligen Liganden zugleich ein sehr kleiner »Biss« zukommt. Als Beispiele seien die peroxogruppenhaltigen Komplexe  $CrO(O_2)_2py$  und  $VO(O_2)_2(NH_3)^-$  genannt, in welchen der Oxo-Sauerstoff eine axiale Position der pentagonalen Pyramide einnimmt. Betrachtet man in letzteren Fällen die zweizähligen Peroxogruppen vereinfachenderweise als einzählige Liganden, so geht die pentagonal-pyramidale in eine tetraedrische Koordination über.

**Komplexe mit siebenzähligem Zentralmetall** leiten sich von den oktaedrischen Komplexen (Abb. 20.12a) durch Einbau eines weiteren Liganden in der Oktaederbasis bzw. durch Liganden-Angliederung über einer Dreiecksfläche und von den trigonal-prismatischen Komplexen (Abb. 20.12b) durch Liganden-Angliederung über einer Vierecksfläche ab. Es resultiert die in Abb. 20.13a, b und c wiedergegebene pentagonal-bipyramidale, überkappt-oktaedrische oder überkappt-trigonal-prismatische Konfiguration mit zwei bzw. drei unterschiedlichen Ligandenplätzen A/B bzw. A/B/C.



**Abb. 20.13** Pentagonal-bipyramidale (a), überkappt-oktaedrische (b) sowie überkappt-trigonal-prismatische (c) Metallkoordination.

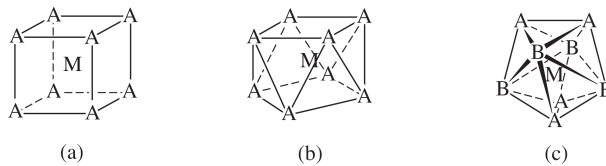
In den drei Strukturen liegen fünf, drei bzw. vier äquatoriale Ligandenplätze (B) in einer Ebene an den Ecken eines gleichseitigen Fünf-, Drei- bzw. Vierecks. Das Metallzentrum ist in ersterem Falle in der Ebenenmitte ( $\sphericalangle AMB = 90^\circ$ ,  $d_{MA} < d_{MB}$ ), in beiden letzteren Fällen wenig unterhalb dieser Ebene angeordnet ( $\sphericalangle AMB$  um  $75^\circ$ ,  $\sphericalangle AMC$  um  $135^\circ$ ,  $d_{MA}, d_{MC} > d_{MB}$ ). Oberhalb des Ligandenfünf-, -drei- bzw. -vierecks befindet sich jeweils ein axialer Ligandenplatz (A), unterhalb ein axialer Ligandenplatz (A) bzw. ein Ligandentriplett (C) oder -dublett (C).

Wie im Falle der Fünffachkoordination  $Ma_5$  (s. oben) ist auch bei der Siebenfachkoordination  $Ma_7$  kein »symmetrischer« Bau mit äquivalenten Metall-Ligand-Bindungen möglich. Wiederum stellen aber Komplexe  $Ma_7$  keine starren, sondern fluktuierende Teilchen dar, sodass die sieben Liganden a wegen ihres raschen Platzwechsels im zeitlichen Mittel gleichartig an das Zentralmetall geknüpft sind. Die gegenseitige Umwandlung der drei – energetisch vergleichbaren –  $Ma_7$ -Strukturen erfolgt auf dem Wege: pentagonale Bipyramide  $\rightleftharpoons$  überkapptes Oktaeder  $\rightleftharpoons$  überkapptes trigonales Prisma (nach VSEPR-Modellrechnungen ist die überkappt oktaedrische Anordnung von sieben gleichen Liganden in Komplexen  $Ma_7$  vergleichbar stabil wie die überkappt-trigonal-prismatische und geringfügig stabiler als die pentagonal-bipyramidale).

Die Siebenfachkoordination mit gleichen einzähligen Liganden ist selten und auf einige wenige Fluoro-, Aqua-, Cyano- und Isonitrilkomplexe von Übergangsmetallen beschränkt (vgl.

Tab. 20.5). Als Folge des ähnlichen Energiegehalts der in Abb. 20.13a–c wiedergegebenen Konfigurationen kommt den Verbindungen allerdings keine ideale, sondern eine reale, mehr oder weniger zwischen den drei idealen Strukturen liegende Geometrie zu. In Komplexen  $Ma_n b_{7-n}$  ( $n = 1-6$ ) mit unterschiedlichen einzähnigen Liganden a und b nehmen Donoren geringer effektiver Bindungslänge in Übereinstimmung mit VSEPR-Modellrechnungen axiale Positionen A ein (z. B. pentagonale Bipyramide:  $V(CN)_6(NO)^{4-}$ ,  $ReOF_6^-$ ,  $UO_2(H_2O)_5^{2+}$ ,  $UO_2F_5^{3-}$ ; überkapptes Oktaeder:  $UCl(OPMe_3)_6^{3+}$ ; überkapptes trigonales Prisma:  $MoCl(CNBu)_6^+$ ; vgl. Tab. 20.5) Zahlreicher als Komplexe  $ML_7$  mit einzähnigen Liganden sind solche, die neben einzähnigen auch mehrzählige Liganden enthalten.

**Komplexe mit achtzähligen Zentralmetall** haben kubischen, quadratisch-antiprismatischen bzw. dodekaedrischen Bau (Abb. 20.14a, b und c).



**Abb. 20.14** Kubische (a), quadratisch-antiprismatische (b) sowie dodekaedrische (c) Metallkoordination.

In den ersten beiden Strukturen nehmen die 8 Liganden gleichwertige kubische bzw. quadratisch-antiprismatische Eckplätze ein, in letzterer Struktur besetzen jeweils 4 Liganden die Eckplätze A bzw. B zweier ineinander gestellter Tetraeder, von denen ein Tetraeder ( $A_4$ ) gestreckt, das andere ( $B_4$ ) gestaucht ist. Nach VSEPR-Modellrechnungen ist die dodekaedrische Konfiguration (Liganden stehen auf Lücke) geringfügig instabiler, die kubische Konfiguration (Liganden stehen auf Deckung) wesentlich instabiler als die quadratisch-antiprismatische Konfiguration (Liganden stehen auf Lücke).

Die Komplexe  $Ma_8$  stellen ähnlich wie die Komplexe  $Ma_5$  und  $Ma_7$  fluktuierende Gebilde dar, wobei der intramolekulare Ligandenaustausch im Zuge einer gegenseitigen Umwandlung der drei Strukturen ineinander erfolgt (durch Drehen einer Basisfläche im Kubus gegen die andere Basisfläche; durch Einebnen des  $A_2B_2$ -Daches in Abb. 20.14c und des unteren  $A_2B_2$ -Gegenvierecks).

Eine Achtfachkoordination (Tab. 20.5) mit einzähnigen Liganden ist häufiger als eine Siebenfachkoordination: Sie wird bevorzugt im Falle großer 3- bis 5fach geladener Metalle der zweiten und dritten Übergangsreihe (einschließlich Lanthanoide, Actinoide) und dritten bis sechsten Nebengruppe mit kleinen Liganden wie  $F^-$ ,  $H_2O$ ,  $NCS^-$  gebildet (vgl. Tab. 20.5). In der Praxis sind Komplexe  $Ma_8$  in Lösung oder fester Phase häufig quadratisch-antiprismatisch, seltener dodekaedrisch gebaut; für Komplexe  $Ma_4b_4$  gilt das Umgekehrte (vgl. Tab. 20.5). Komplexe mit der energetisch ungünstigeren kubischen Ligandenkonfiguration existieren andererseits nur dann, falls sich eine energetisch günstige Kristallstruktur ausbilden kann (vgl. Tab. 20.5 sowie auch  $CaF_2$ - sowie  $CsCl$ -Struktur). Als Folge von Packungseffekten sind die Strukturen der Abb. 20.14b und c naturgemäß mehr oder weniger verzerrt. Gegenionabhängig können Komplexe  $Ma_8$  in einigen Fällen sowohl in der quadratisch-antiprismatischen wie dodekaedrischen Struktur existieren (z. B.  $Mo(CN)_8^{4-}$ ,  $ZrF_8^{4-}$ ; vgl. Tab. 20.5). Zahlreicher als Komplexe  $ML_8$  mit einzähnigen Liganden sind solche, die zusätzlich zu einzähnigen (oder ausschließlich) mehrzähligen Liganden enthalten. Haben hierbei die Donoratome zweizähliger Liganden wie im Falle von  $O_2^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $RCSS^-$  einen kleinen Abstand voneinander, so bilden sich bevorzugt Komplexe  $M(a^{\wedge}a)_4$  mit dodekaedrischem Bau (Tab. 20.5). Betrachtet man im letzteren Falle die zweizähligen Liganden vereinfachenderweise als einzählige ( $a^{\wedge}a = b$ ), so geht die dodekaedrische  $M(a^{\wedge}a)_4$  in eine tetraedrische  $Mb_4$ -Konfiguration über.

**Komplexe mit neunzähligem Zentralmetall** leiten sich hinsichtlich ihrer Ligandenanordnung von den quadratisch-antiprismatischen Komplexen (Abb. 20.14b) durch Ligandenangliederung über einer Basisfläche und von den trigonal-prismatischen Komplexen (Abb. 20.12b) durch Angliederung eines Liganden über jeder Vierecksfläche ab. Es resultieren die in Abb. 20.15a,b wiedergegebenen überkappt-quadratisch-antiprismatische bzw. dreifach-überkappt-trigonal-prismatische Konfigurationen mit drei bzw. zwei differierenden Ligandenplätzen A/B/C bzw. A/B.

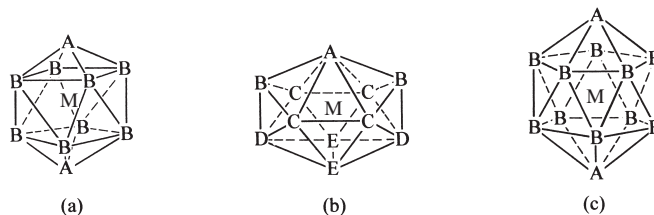


**Abb. 20.15** Überkappt-quadratisch-antiprismatische (a) sowie dreifach überkappt-trigonal-prismatische (b) Metallkoordination.

In den beiden Strukturen liegen vier bzw. drei äquatoriale Ligandenplätze (B) in einer Ebene an den Ecken eines gleichseitigen Vier- bzw. Dreiecks. Das Metallzentrum ist in ersterem Falle unterhalb dieser Ebene, in letzterem Falle in der Ebenenmitte angeordnet. Oberhalb des Ligandenvier- bzw. -dreiecks befindet sich ein axialer Ligand bzw. ein Ligandentriplett (A), unterhalb ein Ligandenquartett (C) bzw. ein Ligandentriplett (A). Nach VSEPR-Modellrechnungen ist die (fluktuierende) dreifach-überkappt-trigonal-prismatische Koordination geringfügig stabiler als die (ebenfalls fluktuierende) überkappt-quadratisch-antiprismatische Koordination.

Die Neunfachkoordination (Tab. 20.5) ist seltener als die Achtfachkoordination (vgl. entsprechende Verhältnisse beim Übergang von der häufigeren Zwei-, Vier- bzw. Sechsfachkoordination zur weniger häufigen Drei-, Fünf- bzw. Siebenfachkoordination). Koordinationsverbindungen mit neun einzähligen Liganden sind bisher im Wesentlichen auf einige Hydrate dreiwertiger Lanthanoide und Hydride des Technetiums und Rheniums beschränkt (Tab. 20.5). Sie haben in der Regel dreifach-überkappt-trigonal-prismatische Struktur. Ein Ausnahmefall stellt etwa ein über Chlorid verbrückter Chlorokomplex  $[\text{LaC}(\text{H}_2\text{O})_7]_2^{4+}$  dar, der zwei überkappt-quadratisch-antiprismatische  $\text{LaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_7$ -Einheiten enthält. Etwas zahlreicher als Komplexe mit einzähligen sind solche mit mehrzähligen Liganden (z. B. dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch:  $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{OSMe}_2)_3 = \text{M}(\text{a}^{\wedge}\text{a})_3\text{b}_3$  mit  $\text{M} = \text{Eu}, \text{Lu}, \text{Yb}$ ; überkappt-quadratisch-antiprismatisch):  $\text{Th}(\text{acac}^{\wedge})_4(\text{H}_2\text{O}) = \text{M}(\text{a}^{\wedge}\text{a})_4\text{b}$ ).

**Komplexe mit zehn-, elf- oder zwölfzähligem Zentralmetall.** In den wichtigsten der möglichen Konfigurationen von Komplexen  $\text{ML}_{10}$ ,  $\text{ML}_{11}$  oder  $\text{ML}_{12}$  nehmen Liganden die Eckplätze eines zweifach überkappten quadratischen Antiprismas, eines Oktadekaeders bzw. eines Ikosaeders ein (vgl. Abb. 20.16a, b und c).



**Abb. 20.16** Zweifach-überkappt-quadratisch-antiprismatische (a), oktadekaedrische (b) sowie ikosaedrische (c) Metallkoordination.

In allen drei Fällen existieren – sieht man von einigen Doppeloxyden wie Perowskit (S. 1801) ab – keine Metallkomplexe mit ausschließlich einzähligen Liganden. Für Beispiele von Verbindungen mit zweizähligen ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) und dreizähligen Liganden ( $\text{BH}_4^-$ ) vgl. Tab. 20.5. In letzteren Fällen liegen allerdings nicht mehr »ideale« Geometrien vor. Zum Beispiel führen zweizählige Liganden mit kleinem Biss zur Verzerrung des Ikosaeders in Richtung Kub- oder Antikuboktaeder (vgl. hierzu Abb. 20.7a, b und Abb. 20.8a). Betrachtet man in Komplexen  $\text{M}(\text{a}^{\wedge}\text{a})_5$  und  $\text{M}(\text{a}^{\wedge}\text{a})_6$  die zweizähligen Liganden vereinfachenderweise als einzählige ( $\text{a}^{\wedge}\text{a} = \text{b}$ ), so gehen die in Abb. 20.16a und b wiedergegebenen Strukturen in trigonal-bipyramidale  $\text{Mb}_5$ - und oktaedrische  $\text{Mb}_6$ -Konfigurationen über. Komplexe mit mehr als zwölfzähligem Zentralmetall findet man bei metallorganischen Verbindungen.

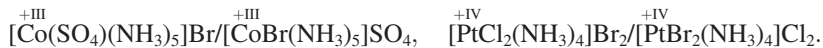
**Zähligkeit der Zentren von Metallclustern  $\text{M}_p\text{L}_n$ .** Entsprechend der großen Ausdehnung der Zentren  $\text{M}_p$  in Clustern  $\text{M}_p\text{L}_n$  ist deren Zähligkeit  $n$  meist hoch (vgl. S. 1561f). Die Zahl und Anordnung der Liganden in der Clustersphäre wird – insbesondere bei vielatomigen Clusterzentren – wesentlich durch die Größe und Gestalt des – als großes Metallatom zu betrachtenden – Zentrums  $\text{M}_p$  sowie den Raumanspruch der  $n$  Liganden  $\text{L}$  bestimmt, wobei eine Minimierung der abstoßenden Kräfte zwischen den Liganden für die Konfiguration der Clustersphäre maßgebend ist. Beispielsweise besetzen die 12 CO-Gruppen in den Komplexen  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  und  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  – wie bei Komplexen mit zwölfzähligem Zentrum zu erwarten ist (s. oben) – die Ecken eines Ikosaeders (vgl. Abb. 20.16c sowie Abb. 20.8a). Andererseits nehmen die CO-Liganden in den Komplexen  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  oder  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  die Ecken eines Kuboktaeders ein (vgl. Abb. 20.7a), weil die größeren Komplexzentren  $\text{Os}_3$  oder  $\text{Ir}_4$  besser in den (verglichen mit einem Ikosaederinnenraum) etwas größeren Innenraum eines Kuboktaeders passen. Als Folge der unterschiedlichen Ligandenanordnung treten in ersteren Metallcarbonylen neben end- auch brückenständige CO-Gruppen auf, während letztere Komplexe ausschließlich endständige CO-Gruppen aufweisen (vgl. S. 2108).

## 1.4 Die Isomerie der Komplexe

Enthält eine Koordinationsverbindung verschiedenartige Liganden, so beobachtet man das Auftreten von Konstitutions- bzw. von Stereoisomeren (vgl. S. 357 und S. 357).

### 1.4.1 Konstitutionsisomerie der Komplexe

Die Konstitutionsisomerie äußert sich bei den anorganischen Komplexen häufig darin, dass einzelne Liganden gegenseitig ihre Plätze vertauschen. So kann beispielsweise ein Säurerest einmal ionogen und einmal koordinativ gebunden sein (Ionisations-Isomerie):



In gleicher Weise tritt – als Spezialfall der Ionisations-Isomerie – häufig die Aquagruppe einmal komplex gebunden und einmal als Kristallwasser auf (Hydrat-Isomerie):



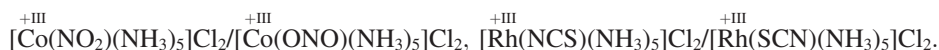
Die unterschiedliche Bindung der Säurereste und des Wassers zeigt sich etwa in den Farbschieden der Isomeren (z. B. rotes  $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ , violettes  $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ ; violettes  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , grünes  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; vgl. Ligandenfeld-Theorie, S. 1592). Auch fällt aus einer wässrigen Lösung von  $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$  auf Zusatz von  $\text{Ag}^+$ -Ionen gelbes  $\text{AgBr}$ , auf Zusatz von  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen aber kein farbloses  $\text{BaSO}_4$ , während bei  $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$  umgekehrt unlösliches  $\text{BaSO}_4$ , aber kein  $\text{AgBr}$  gebildet wird. In analoger Weise lässt sich das Hydratwasser in  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aber nicht das Koordinationswasser in  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$  durch Trocknungsmittel entfernen.



Zum Typus der auf Platzvertauschung von Liganden beruhenden Isomerie zählt schließlich noch die Koordinations-Isomerie. Sie tritt bei Salzen auf, die aus zwei komplexen Ionen bestehen:



Einen weiteren Fall von Konstitutions-Isomerie bei Komplexen stellt die Bindungs-Isomerie dar, die dann beobachtet wird, wenn Liganden in isomeren Formen gebunden werden können, wie etwa die  $\text{NO}_2$ -Gruppe über den Stickstoff (»Nitro-Gruppe«) oder den Sauerstoff (»Nitrito-Gruppe«) bzw. die  $\text{SCN}$ -Gruppe über den Stickstoff (»Isothiocyanato-Gruppe«) oder den Schwefel (»Thiocyanato-Gruppe«):



**Liganden-Isomerie** liegt im Falle von Komplexen  $\text{ML}_n$  mit Liganden unterschiedlicher Konstitution vor (z. B.  $L = o$ -,  $m$ -, oder  $p$ -Methylanilin  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ).

Schließlich kann – in Erweiterung des Isomeriebegriffs – die Konstitutions-Isomerie darauf beruhen, dass Komplexe bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Molekülgröße besitzen (Polymerisations-Isomerie):



## 1.4.2 Stereoisomerie der Komplexe

### i

**Geschichtliches.** Das Auftreten einer bestimmten Anzahl von Diastereomeren nutzte Alfred Werner bereits um 1910 – also noch vor Entdeckung der Strukturanalyse durch Röntgenbeugung – zur Konfigurationszuordnung von Komplexen. Beispielsweise folgte er 1907 aus der Beobachtung von 2 (und nicht mehr) diastereomeren Komplexen der Zusammensetzung  $\text{Ma}_4\text{b}_2$  und  $\text{Ma}_3\text{b}_3$  oktaedrischen Komplexbau (hexagonal-planare bzw. trigonal-prismatische Konfiguration müsste 3 Diastereomere liefern). Komplexe des Typs  $\text{M}(\text{a}^{\wedge}\text{a})_2\text{b}_2$  konnte er 1911 in 3 Stereoisomere (2 Diastereomere, 1 Enantiomerenpaar), Komplexe des Typs  $\text{M}(\text{a}^{\wedge}\text{a})_3$  1912 in 2 Stereoisomere (1 Enantiomerenpaar) spalten. Die Befunde wiesen wiederum auf oktaedrischen Bau (bei hexagonal-planaren bzw. trigonal-prismatischen Komplexen erwartet man für  $\text{M}(\text{a}^{\wedge}\text{a})_2\text{b}_2$  2 bzw. 5, für  $\text{M}(\text{a}^{\wedge}\text{a})_3$  kein bzw. 2 Stereoisomere).

Unter den Metallkomplexen  $\text{ML}_n$  ( $M =$  Zentralmetall;  $L =$  mit  $M$  koordinierte Liganden oder Ligandenarme  $a, b, c, d \dots$ ) bilden solche mit vier- oder höherzähligen Zentren ( $n \geq 4$ ) Stereoisomere, d. h. Diastereomere (S. 450) und/oder Enantiomere (S. 444). Die Komplex-Diastereomerie beruht nun entweder (i) auf einer unterschiedlichen Ligandenanordnung bei gegebener Komplexgeometrie (z. B. *cis*- oder *trans*-Anordnung bei quadratisch-planaren bzw. oktaedrischen Komplexen; vgl. S. 451 sowie Anm.<sup>6</sup>), (ii) auf einer unterschiedlichen Komplexgeometrie (z. B. quadratisch-planare und tetraedrische Komplexgeometrie; vgl. S. 451) und/oder (iii) auf einer unterschiedlichen Konfiguration eines Teils von chiralen Zentren bei Komplexen mit mehreren Asymmetrie-Zentren (vgl. S. 448). Ursachen für Komplex-Enantiomerie sind andererseits (i) die Chiralität des Zentralmetalls als Folge seiner Koordination mit Liganden (konfigurationsbedingte Chiralität, vgl. S. 443), (ii) die Chiralität der Liganden (durch vicinale Effekte bedingte Chiralität; vgl. S. 1586) und/oder (iii) die Chiralität des Systems Metall/Ligand als Folge konformationsisomerer Chelatringe (konformationsbedingte Chiralität; vgl. S. 1585).<sup>7</sup>

<sup>6</sup> Unter Bindungslängenisomeren versteht man Moleküle, die sich nur in der Länge einer oder mehrerer Bindungen unterscheiden. Diese Isomerie wird bei Komplexen  $\text{ML}_n$  beobachtet, deren high- und low-spin Zustände energetisch vergleichbar und durch eine deutliche Aktivierungsbarriere  $E_a$  voneinander getrennt sind (Beispiel:  $\text{FeL}_2\text{Cl}_2$  mit  $L = \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}=\text{CH}-\text{PPh}_2$ ;  $d_{\text{FeP}}$  in der high-spin Form  $0.28 \text{ \AA}$  größer als in der low-spin Form). Da  $E_a$  meist klein ist, werden beide Komplexformen in der Regel erst bei sehr tiefen Temperaturen isomerisierungsstabil. In kristalliner Form lässt sich low-spin  $[\text{FeL}_6]^{2+}$  (als  $\text{BF}_4^-$ -Salz) durch grünes Licht in raumtemperaturstabilen high-spin  $[\text{FeL}_6]^{2+}$  umwandeln ( $L = 1$ -Propyltetrazol; Rückumwandlung mit rotem Licht möglich).

<sup>7</sup> Bezüglich der Klammerausdrücke vgl. Nomenklatur, Anh. VIII.

**Komplexe mit vierzähligem Zentralmetall** sind tetraedrisch oder quadratisch-planar konfiguriert (S. 1573), wobei im Sinne des auf S. 444 und S. 451 Besprochenen bei tetraedrischen Metallkomplexen nur Spiegelbild-Isomerie – und diese auch nur bei Verbindungen der Zusammensetzung  $Mabcd$  bzw.  $M(a^{\wedge}b)_2$  – beobachtet wird, bei quadratisch-planaren Metallkomplexen nur geometrische Isomerie (mögliche Zusammensetzungen:  $Ma_2b_2$ ,  $Ma_2bc$ ,  $Mabcd$ ).

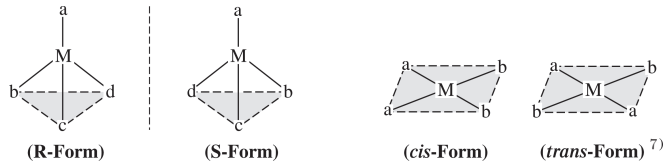


Abb. 20.17

Alle quadratisch-planaren Komplexe mit einem chiralen Liganden sowie quadratisch-planare Komplexe  $M(*a^{\wedge}*a)bc$  mit einem zweizähligen Liganden  $*a^{\wedge}*a$  in der optisch-inaktiven meso-Form (z. B.  $[Pt(H_2N-^*CHPh-^*CHPh-NH_2)(H_2N-CMe_2CH_2-NH_2)]$ ) bilden dagegen optische Antipoden. In der Praxis konnten tetraedrische Komplexe  $Mabcd$  mit vier einzähligen  $\sigma$ -Donoren  $a, b, c, d$  wegen der Racemisierungslabilität der betreffenden Enantiomere allerdings bisher nicht in optische Antipoden gespalten werden. Kinetisch stabile Enantiomere erhält man aber entweder nach Ersatz der vier einzähligen durch zwei unsymmetrische zweizählige Liganden  $a^{\wedge}b$  wie Benzoylacetat  $O=CPh-CH=CMe-O^-$  oder nach Ersatz von einem  $\sigma$ - durch einen  $\pi$ -Donator wie Cyclopentadienid  $C_5H_5^-$  oder Benzol  $C_6H_6$ . Beispiele sind etwa:  $M(O-CPh-CH-CMe-O)_2$  ( $M = Be, B^+, Zn, Cu$ ),  $[M(CO)(NO)(PR_3)(\pi-C_5H_5)]$  ( $M = Mo, Mn^+$ ),  $[FeCl(CO)(PR_3)(\pi-C_5H_5)]$ ,  $[CoI(CF_3)(PR_3)(\pi-C_5H_5)]$ ,  $[RuCl(CH_3)(PR_3)(\pi-C_6H_6)]$ . Bei quadratisch-planaren Komplexen wurde demgegenüber auch für einzählige  $\sigma$ -Donoren jede geometrische Isomeriemöglichkeit verwirklicht (*cis-trans*-Isomere bei Komplexen  $Ma_2b_2$  und  $Ma_2bc$ , drei Diastereomere bei Komplexen  $Mabcd$ ; Beispiele:  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ,  $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ ,  $[Pt(NO_2)(NH_3)(NH_2OH)(py)]$ ; vgl. S. 451).

Komplexe mit vierfach-kordiniertem Zentralatom, welche sowohl in der tetraedrischen als auch geometrisch isomeren quadratisch-planaren Form existieren (»Allogon-Isomere«; vgl. S. 452) und auch für Komplexe mit vier gleichen Liganden denkbar sind, stellen die seltene Ausnahme dar und wurden z. B. bei  $Co(II)$  und insbesondere  $Ni(II)$  realisiert (vgl. S. 2035).

**Komplexe mit fünfzähligem Zentralmetall** sind trigonal-bipyramidal bzw. quadratisch-pyramidal gebaut (S. 1574). Für beide Konfigurationen sind bei Koordination des Zentrums mit unterschiedlichen Liganden Diastereomere und Enantiomere zu erwarten. So existieren zwei geometrisch-isomere Formen für Komplexe der Zusammensetzung  $Ma_4b$  mit  $b$  in axialer oder Basis-Position und drei geometrisch-isomere Formen für Komplexe  $Ma_3b_2$  (s. Abb. 20.18).

Sind im Falle der quadratischen Pyramide die  $b$ -Liganden unterschiedlich (Komplexe des Typs  $Ma_3bc$ ), so wird die  $\alpha$ -*cis*-Form chiral, sodass einschließlich der beiden Enantiomere 4 Stereoisomere existieren. Bei weiterer Erhöhung der Ligandenvielfältigkeit wächst die Isomerenzahl und beträgt bei trigonal-bipyramidalen Komplexen  $Mabcde$  20 (10 Enantiomeren-

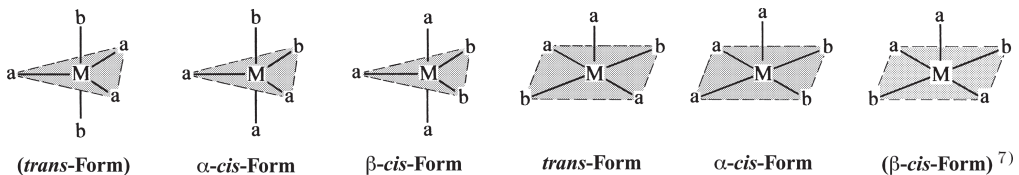


Abb. 20.18

Tab. 20.6

	Ma <sub>4</sub> b <sub>2</sub>	Ma <sub>3</sub> b <sub>3</sub>	Ma <sub>4</sub> bc	Ma <sub>3</sub> b <sub>2</sub> c	Ma <sub>2</sub> b <sub>2</sub> c <sub>2</sub>	Ma <sub>3</sub> bcd	Ma <sub>2</sub> b <sub>2</sub> cd	Ma <sub>2</sub> bcd <sub>e</sub>	Mabcdef
Diastereomere	2	2	2	3	5	4	6	9	15
Enantiomerenpaare	–	–	–	–	1	1	2	6	15
Isomere insgesamt	2	2	2	3	6	5	8	15	30

paare), bei quadratisch-pyramidalen Komplexen Mabcde 30 (15 Enantiomerenpaare). Da sowohl die trigonal-bipyramidale als auch quadratisch-pyramidale Konfiguration in der Regel fluktuierend (nicht starr) ist, konnten bisher keine isomeren Komplexe mit fünf einzähligen  $\sigma$ -Donoren gewonnen werden, denn es entsteht durch Pseudorotation jeweils rasch das stabilste Isomere. Umlagerungsstabilere quadratisch-pyramidale Komplexe erhält man jedoch nach Ersatz des axial gebundenen  $\sigma$ -durch einen  $\pi$ -Donator wie Cyclopentadienyl C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>. Dementsprechend ließen sich quadratisch-pyramidale gebaute Verbindungen des Typs Mab<sub>2</sub>cd (M = Mo, W; a = axial-symmetrisch gebundenes  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>; b = CO, c/d = I/PR<sub>3</sub> oder unsymmetrischer zweizähliger Ligand) in geometrische und Spiegelbild-Isomere auftrennen. In wenigen Fällen konnten darüber hinaus beide Komplexgeometrien und damit Allogon-Isomere verwirklicht werden. Zum Beispiel ist Antimon in SbPh<sub>5</sub> · ½ C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> trigonal-bipyramidal und in SbPh<sub>5</sub> quadratisch-pyramidal von Phenylgruppen umgeben; auch enthält [Cr(en)<sub>3</sub>][Ni(CN)<sub>5</sub>] · 1.5H<sub>2</sub>O im Kristall neben trigonal-bipyramidalem auch quadratisch-pyramidale Anionen Ni(CN)<sub>5</sub><sup>3-</sup>.

**Komplexe mit sechszähligen Zentralmetall** sind meist oktaedrisch und nur ausnahmsweise trigonal-prismatisch gebaut (S. 1576). Wegen ihrer geringen Anzahl wurden trigonal-prismatische Komplexe hinsichtlich ihrer Stereochemie bisher nicht eingehender untersucht. Andererseits spielten oktaedrische Koordinationsverbindungen für die Entwicklung der Stereochemie eine besonders wichtige Rolle. Man beobachtet bei letzteren Komplexen sowohl geometrische als auch Spiegelbild-Isomerie. Allerdings ließen sich oktaedrisch gebaute Verbindungen in vielen Fällen wegen eines raschen gegenseitigen Austauschs der Liganden auf dissoziativem Wege nicht in Diastereomere und Enantiomere trennen (oktaedrische sind wie tetraedrische Komplexe vergleichsweise pseudorotationsstabil). Isomerisierungsstabile und deshalb in Diastereomere und Enantiomere spaltbare oktaedrische Komplexe bilden insbesondere Co(III) (besonders eingehend untersucht), Cr(III), Rh(III), Ir(III), Ru(III), Pt(IV).

Die Isomerisierungsstabilität wächst häufig auch mit der Zähigkeit der Liganden (vgl. Chelat-Effekt, S. 1567).

*Einzählige Liganden.* Die Zahl möglicher diastereomerer und enantiomerer oktaedrischer Komplexe mit einzähligen Liganden hängt von der Zahl der Ligandensorten und von der Zahl der Liganden einer bestimmten Sorte ab, wie sich nachfolgender Zusammenstellung entnehmen lässt (s. Tab. 20.6). Hiernach bilden oktaedrische Komplexe der Zusammensetzung Ma<sub>4</sub>b<sub>2</sub> und Ma<sub>3</sub>b<sub>3</sub> (2 Ligandensorten) kein Enantiomerenpaar, sondern jeweils nur 2 Diastereomere mit *cis*- oder *trans*-Anordnung (Ma<sub>4</sub>b<sub>2</sub>) bzw. *fac*- oder *mer*-Anordnung der zwei bzw. drei b-Liganden (s. Abb. 20.19).

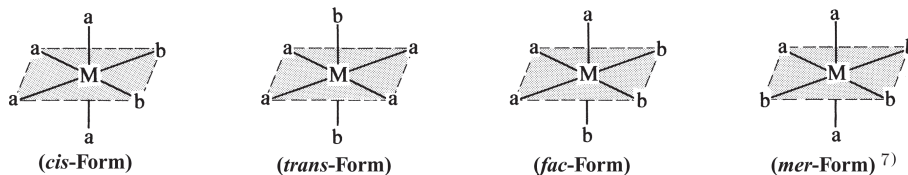


Abb. 20.19

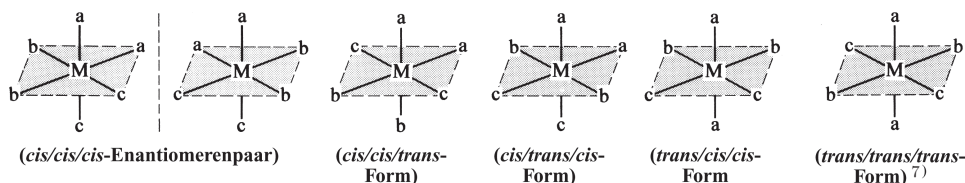


Abb. 20.20

Als Beispiele für Komplexe des Typs  $Ma_4b_2$  und  $Ma_3b_3$  seien das *cis*- und *trans*-Tetrammindichlorocobalt(II)-Kation  $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$  (blauviolette und grüne Form) sowie das *fac*- und *mer*-Triammintrichloroplatin(IV)-Kation  $[PtCl_3(NH_3)_3]^+$  genannt. Ähnlich wie  $Ma_4b_2$  und  $Ma_3b_3$  bilden auch Komplexe  $Ma_4bc$  (3 Ligandensorten) je ein Diastereomeres mit *cis*- und *trans*-Stellung der Liganden b, c und Komplexe  $Ma_3b_2c$  ein Diastereomeres mit *fac*- und zwei Diastereomere mit *mer*-Stellung der drei a-Liganden (in letzterem Falle stehen die beiden b-Liganden *cis*- oder *trans* zueinander).

Komplexe des Typs  $Ma_2b_2c_2$  existieren andererseits in fünf diastereomeren Formen mit *cis/cis/cis*-, *cis/cis/trans*-, *cis/trans/cis*-, *trans/cis/cis*- sowie *trans/trans/trans*-Stellung der Liganden  $a_2/b_2/c_2$ ; der Komplex mit all-*cis*-Konfiguration ist zudem chiral und bildet ein Enantiomerenpaar (s. Abb. 20.20).

Während somit im Falle von tetraedrischen Komplexen  $ML_4$  optische Antipoden erst bei einer Metallkoordination mit 4 unterschiedlichen einzähnigen Liganden a, b, c, d auftreten, genügen bei oktaedrischen Komplexen für Enantiomerie bereits 3 Ligandensorten a, b, c in Paaren. Eine (zumindest teilweise) Antipodenspaltung der all-*cis*-Form eines Komplexes vom Typ  $Ma_2b_2c_2$  gelang im Falle von Diammindichlorodinitroplatin(IV)  $[PtCl_2(NO_2)_2(NH_3)_2]$  am chiralen Quarz (vgl. Enantiomerenspaltung, S. 449). Enantiomerie beobachtet man auch bei oktaedrischen Komplexen mit 4, 5 und 6 Ligandensorten (z. B.  $[PtCl_3(NO_2)(NH_3)(py)]$ ,  $[IrBrCl(PPh_3)_2(CO)(CH_3)]$ ,  $[PtBrCl(NO_2)(NH_3)(py)]$ ), wobei die Zahl der Enantiomerenpaare mit der Ligandenvielfalt wächst und bei Komplexen  $Mabcdef$  fünfzehn beträgt (vgl. obige Zusammenstellung).

Zweizählige Liganden können nur *cis*-, aber keine *trans*-Positionen des Oktaeders einnehmen. Demgemäß verringert sich die Diastereomerenzahl vielfach beim Übergang oktaedrischer Komplexe mit einzähnigen Liganden zu entsprechenden Komplexen mit zweizähligen Liganden: z. B. 5 Diastereomere im Falle von  $Ma_2b_2c_2$  (s. oben), kein Diastereomeres im Falle von  $M(a^{\wedge}a)(b^{\wedge}b)(c^{\wedge}c)$ . Andererseits kann sich in gleicher Richtung die Enantiomerenzahl erhöhen: z. B. bilden Komplexe  $Ma_6$  keine Stereoisomeren und Komplexe  $Ma_4b_2$  2 Diastereomere, aber keine Enantiomeren, während bei Komplexen des Typs  $M(a^{\wedge}a)_3$  und  $M(a^{\wedge}a)_2b_2$  (Ersatz von jeweils zwei ein- durch einen symmetrisch zweizähligen Liganden) jeweils ein Enantiomerenpaar existiert (im Falle von  $M(a^{\wedge}a)_2b_2$  ist nur das *cis*-, nicht das *trans*-Isomere chiral) (s. Abb. 20.21).

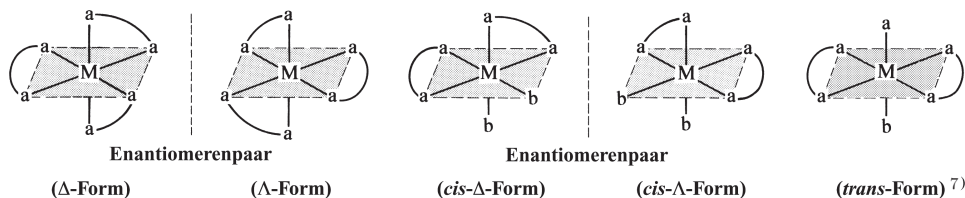


Abb. 20.21

Beispiele für Komplexe des Typs  $M(a^{\wedge}a)_3$  und  $M(a^{\wedge}a)_2b_2$  sind etwa das  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Tris(ethylen-diamin)cobalt(III)-Kation  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  und das *cis*- $\Delta$ -, *cis*- $\Lambda$ - sowie *trans*-Dichlorobis(ethylen-diamin)cobalt(III)-Kation  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$  mit Ethylen-diamin  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  (en) als zweizähni-gem Liganden. Acetylacetonat  $\text{O}=\text{C}(\text{Me})=\text{CH}-\text{C}(\text{Me})=\text{O}$  (acac), ein häufig benutzter zweizähni-ger Ligand, lagert sich in vielen Fällen *n*-mal an *n*-fach geladene Metallionen unter Bildung von Komplexen des Typs  $M(\text{acac})_n$  (z. B.  $\text{Be}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Al}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Zr}(\text{acac})_4$ ) an; sie sind ungeladen und daher flüchtig (»acac verleiht den Metallen Flügel«). Von Interesse ist weiterhin Dimethylglyoximat  $\text{HON}=\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})=\text{NO}$  (dmg), das als Paar in oktaedrischen Komplexen  $[\text{M}(\text{dmg})_2a_2]$  eine *trans*-Position bevorzugt (Bildung nur eines Isomeren), da nur dann eine günstige räumliche Gegebenheit für starke Wasserstoffbrücken besteht (vgl. S. 2030). Ein rein anorganischer Komplex des Typs  $M(a^{\wedge}a)_3$  ist  $\{\text{Co}[(\text{HO})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_3\}^{6+}$  (»Werner-Komplex«; OH-Gruppen verbinden die Ligand-Cobaltatome mit dem Cobalt-Komplexzentrum).

Haben die zweizähni-geren Liganden nicht wie en, acac oder Oxalat,  $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$  (ox) gleiche, sondern wie Glycinat  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  (gly) oder Propylendiamin  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Me})-\text{NH}_2$  (pn) unterschiedliche Ligandenarme, so wächst naturgemäß die Zahl möglicher Stereoisomere. So existieren bei Komplexen des Typs  $M(a^{\wedge}b)_3$  (z. B.  $\text{Cr}(\text{gly})_3$ ) insgesamt 4 Stereoisomere, nämlich zwei chirale, d. h. in optische Antipoden spaltbare Diastereomere mit *fac*- und *mer*-Stellung der a- bzw. b-Ligandenarme. Ist der unsymmetrische Ligand wie pn zusätzlich chiral, so erhöht sich die Zahl möglicher Stereoisomere weiter, da sowohl (+)- als auch (-)-pn an das Metallzentrum gebunden sein kann. Auch existiert der Chelatring beider Konfigurationen seinerseits in zwei – durch Ringinversion ineinander überführbaren – Konformationen (Entsprechendes gilt natürlich auch für achiral zweizähni-geren Liganden wie en in  $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ <sup>8</sup> (s. Abb. 20.22).

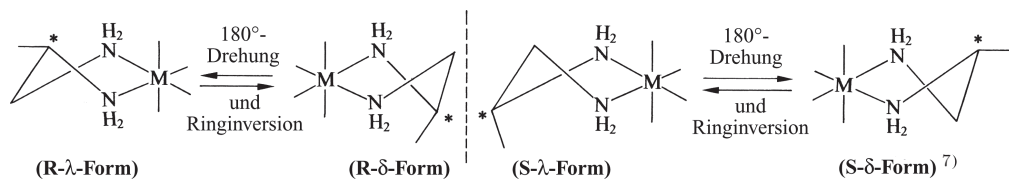


Abb. 20.22

Allerdings bevorzugt der Ringsubstituent Methyl im erwähnten Fall eine äquatoriale Position, sodass pn ausschließlich in der R- $\lambda$ - bzw. S- $\delta$ -Form vorliegt. Evidenterweise sind also vicinale und konformative Effekte vielfach nicht unabhängig voneinander, da chirale Zentren mehrzähni-gerer Liganden wegen der Substitution des Asymmetrie-Zentrums mit (vier) unterschiedlichen Resten raumbeanspruchend sind und deshalb bestimmte Chelatkonformationen »sterisch erzwingen«, andere Konformationen aber »sperrern«.

*Vielzähni-geren Liganden* wie dien, trien oder edta<sup>4-</sup> bilden mit vielen Metallen stabile, in Diastereomere und Enantiomere trennbare Komplexe (vgl. Chelateffekt, S. 1567). Beispielsweise existieren für  $[\text{CoCl}_2(\text{trien})]^+$  (allgemeiner:  $M(a^{\wedge}b^{\wedge}b^{\wedge}a)c_2$ ) zwei chirale Diastereomere mit *cis*- und ein achirales Diastereomeres mit *trans*-Konfiguration der Chlorid-Liganden (s. Abb. 20.23). Außer diesen, auf konfigurationsbedingte Effekte zurückgehenden Isomeren existieren aber zusätzlich Isomere aufgrund der Chiralität der mittleren N-Atome im komplexgebundenen trien (vicinale

<sup>8</sup> Beide  $\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_4^{3+}$ -Konformere sind energiegelich und lassen sich wegen der kleinen Ringinversionsbarriere nur als Racemat isolieren. Von Verbindungen wie  $M(\text{en})_2a_2$  mit 2 gleichen zweizähni-geren Liganden existieren andererseits 3 Stereoisomere mit *trans*-ständigen en-Gruppen, nämlich ein Enantiomerenpaar mit  $\delta\delta$ - und  $\lambda\lambda$ - und ein dazu Diastereomeres (*meso*-Form) anderen Energieinhalts mit  $\delta\lambda \equiv \lambda\delta$ -Konformation der Chelatringe (liegt in Kristallen meist vor).

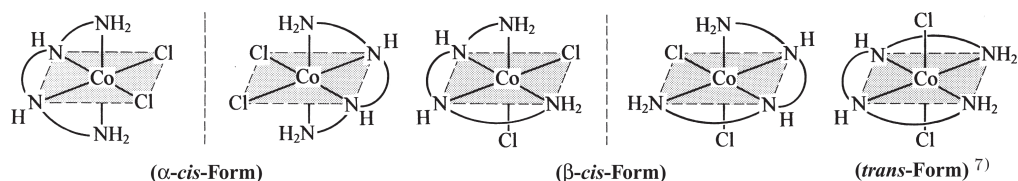


Abb. 20.23

Effekte) und der Konformation der fünfgliedrigen Chelatringe (konformationsbedingte Effekte; in der  $\alpha$ -cis-Form ist allerdings die Konfiguration der N-Atome und die Konformation der Chelatringe – strukturbedingt – vorgegeben).

Der Ligand  $\text{edta}^{4-}$  bildet andererseits 1 : 1-Komplexe des Typs  $\text{M}(\text{edta})^{n-4}$ , in welchem die 6 Arme des Liganden das Metallion  $\text{M}^{n+}$  meist oktaedrisch koordinieren. Auch erlaubt der Bau des Liganden hier nur die Bildung eines Enantiomerenpaares, das in vielen Fällen in die Antipoden gespalten wurde (vgl. Abb. 20.24 und auch Abb. 20.5).

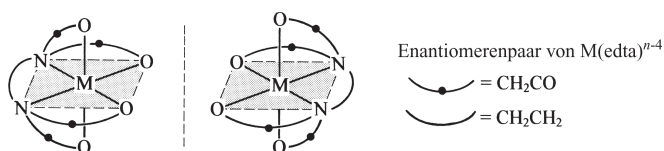


Abb. 20.24

**Komplexe  $\text{ML}_n$  mit höher als sechszähligem Zentralmetall**, für die sowohl Allogon-Isomere (gleiches  $n$ , gleiche Liganden) als auch geometrische und Spiegelbildisomere (gleiches  $n$ , unterschiedliche Liganden) denkbar sind, wurden bisher nicht eingehender hinsichtlich ihres Isomerieverhaltens untersucht.

## 2 Bindungsmodelle der Übergangsmetallkomplexe

Die chemische Bindung, Teil III (Teil I: 121; Teil II: 359.)

Der Bindungszustand der Übergangsmetallkomplexe  $\text{ML}_n$  sowie daraus folgende Eigenschaften wie Komplexstabilität und -zusammensetzung, Koordinationsgeometrie, magnetisches und optisches Verhalten der Verbindungen lassen sich u. a. durch die »Valenzstruktur-Theorie« (»VB-Theorie«) sowie durch die »Ligandenfeld-Theorie« (»LF-Theorie«) erklären. Im Rahmen ersterer Theorie werden die Liganden L und das Metallzentrum M eines Komplexes durch kovalente ML-Bindungen miteinander verknüpft und die polaren Bindungsanteile in zweiter Näherung berücksichtigt, während letztere Methode von Komplexen mit rein elektrovalenten (elektrostatischen) Bindungskräften M und L ausgeht und erst in zweiter Näherung die kovalenten Bindungsanteile einführt. Durch die Ligandenfeld-Theorie ist eine mehr quantitative Beschreibung der Komplexverbindungen möglich geworden. Sie löst daher heute in diesem Bereich die – zunächst (bis 1950) ausschließlich genutzte – Valenzstruktur-Theorie, die mehr qualitativen Charakter besitzt, weitgehend ab. Noch besser lassen sich der Bindungszustand und die Eigenschaften von Komplexen durch die »Molekülorbital-Theorie« (»MO-Theorie«) erklären, welche die wesentlichen Merkmale der Valenzstruktur- und Ligandenfeld-Theorie in sich vereint.

VB- und LF-Theorie erweitern und vertiefen die »Werner'sche Theorie« der Komplexe, welche im Rahmen postulierter Haupt- und Nebenvalenzen bereits einige Komplexeigenschaften wie Isomerie oder Leitfähigkeit richtig zu deuten gestattete (S. 1550), aber über die Natur der Nebenvalenzen keine Aussage machte und demzufolge Eigenschaften wie Zusammensetzung, Struktur, Stabilität, magnetisches und optisches Verhalten der Komplexe nicht voraussagen vermochte. VB- und LF-Theorie erweitern auch insofern das »VSEPR-Modell« des Komplexbaus (S. 1570), als sie Erklärungen für Strukturen liefern, die – wie die quadratisch-planare Ligandenanordnung – nach dem VSEPR-Modell unerwartet sind. Andererseits vermag aber das VSEPR-Modell in vielen Fällen (insbesondere bei Komplexen mit unterschiedlichen und/oder mehrzähligen Liganden) Strukturen vorherzusagen, in welchen eine Strukturdeutung mithilfe der VB- oder LF-Theorie nicht oder nur schwer möglich ist.

## 2.1 Valenzstruktur-Theorie der Komplexe

Nach der von W. Heitler und F. London im Jahre 1927 entwickelten und insbesondere durch J. C. Slater und L. Pauling ausgebauten Valenzstruktur-Theorie (Valence-Bond-Theorie, »VB-Theorie«, »Elektronenpaar-Theorie«) beruht die chemische Bindung zwischen dem Metallzentrum und einem Liganden eines Komplexes  $ML_n$  ähnlich wie die zwischen zwei Nichtmetallatomen einer Molekülverbindung (S. 142) darauf, dass sich die Bindungspartner gemeinsam in ein Elektronenpaar teilen. Nur stammt das Elektronenpaar nicht – wie bei den Nichtmetallverbindungen – hälftig von beiden, sondern im Sinne der Formulierung  $M \leftarrow L$  vollständig von einem Bindungspartner. Dieses Bindungsmodell, wonach Komplexe Produkte Lewis-sauer wirkender Metallatome oder -ionen M und Lewis-basisch wirkender Liganden :L mit kovalenten (koordinativen, dativen) ML-Bindungen darstellen, wurde stillschweigend vielen Ausführungen im vorstehenden Kapitel zugrunde gelegt (vgl. z. B. Formeln auf S. 1573f).

Die Modellvorstellungen eines kovalenten Komplexbaus ermöglichen in vielen Fällen die Vorhersage der Komplexzusammensetzung und -stabilität (vgl. Abschnitt 2.1.1); auch bewähren sie sich bei der Deutung der Struktur und des magnetischen Komplexverhaltens (vgl. Abschnitt 2.1.2), jedoch nicht bei der Deutung der Farbe von Komplexen. Sie seien nachfolgend – obwohl ihnen heute mehr historisches Interesse zukommt – skizziert.

### 2.1.1 Zusammensetzung und Stabilität von Komplexen

Die Komplexbildungstendenz der Übergangsmetalle hängt ähnlich wie die Tendenz der Nichtmetalle zur Verbindungsbildung in entscheidender Weise mit dem Bestreben dieser Elemente zusammen, durch die Vereinigung mit Bindungspartnern Edelgas-Elektronenschalen zu erlangen (»Edelgasregel«). Dies ist in besonderem Maße bei den CO-, NO-, CN-, Phosphan-, Arsan-, Isonitril- und vergleichbaren Komplexen sowie bei den metallorganischen  $\pi$ -Komplexen der Regelfall, wie der Tab. 20.7 entnommen werden kann, welche Beispiele für die Erlangung von Edelgasschalen für Metalle der 1., 2. und 3. Übergangsreihe durch Komplexbildung enthält.

Man kann den Inhalt der Tab. 20.7 auch durch die so genannte »18-Elektronenregel« zum Ausdruck bringen, wonach die vor einem Edelgas stehenden Übergangselemente (vgl. Langperiodensystem im vorderen inneren Buchdeckel) bestrebt sind, durch Aufnahme von Elektronen bei der Komplexbildung die abgeschlossene äußere 18er-Gruppierung (Oktadezett  $d^{10}s^2p^6$ ) dieses Edelgases zu erlangen. Diese von N. V. Sidgwick (1923) für die Übergangselemente aufgestellte »18-Elektronen-Regel« entspricht ganz der von G. N. Lewis (1916) für die Hauptgruppenelemente ausgesprochenen »8-Elektronenregel« (S. 121), wonach die vor (nach) einem Edelgas stehenden Hauptgruppenelemente (vgl. Langperiodensystem im vorderen inneren Buchdeckel) die Tendenz besitzen, durch Aufnahme (Abgabe) von Elektronen bei der Verbindungsbildung die abgeschlossene äußere 8er-Gruppierung (Oktett  $s^2p^6$ ) dieses Edelgases zu erreichen.

**Tab. 20.7** Komplexe von Metallen der 1., 2. und 3. Übergangsreihe: Bildung einer Krypton-, Xenon-, Radonschale mit 36, 54 bzw. 86 Elektronen bzw. 18 Außenelektronen für ligandenkoordinierte Metallatome oder -ionen (z. B.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ : 24 Elektronen von  $\text{Fe}^{2+}$  + 12 Elektronen von 6  $\text{CN}^-$  = 36 Elektronen bzw. 6 Valenzelektronen von  $\text{Fe}^{2+}$  + 12 Elektronen von 6  $\text{CN}^-$  = 18 Elektronen).

28 + 8 = 36 Elektronen	26 + 10 = 36 Elektronen	24 + 12 = 36 Elektronen	22 + 14 = 36 Elektronen
10 + 8 = 18 Elektronen	8 + 10 = 18 Elektronen	6 + 12 = 18 Elektronen	4 + 14 = 18 Elektronen
$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CO})(\text{NO})_3]$ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_4]^{2-}$ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PF}_3)_4]^{2-}$ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$ $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CO})_4]^-$ $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{PF}_3)_4]^-$ $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ $[\text{Ni}^{\text{0}}(\text{CO})_4]$ $[\text{Ni}^{\text{0}}(\text{PF}_3)_4]$ $[\text{Ni}^{\text{0}}(\text{CN})_3(\text{NO})]^{2-}$ $[\text{Ni}^{\text{0}}(\text{CN})_4]^{4-}$ $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{CNR})_4]$ $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4]^{3-}$ $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$	$[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CO})_5]^{2-}$ $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CO})_5]^-$ $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{PF}_3)_5]^-$ $[\text{Fe}^{\text{0}}(\text{CO})_5]$ $[\text{Fe}^{\text{0}}(\text{PF}_3)_5]$ $[\text{Fe}^{\text{0}}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]$ $[\text{Fe}^{\text{0}}(\text{CO})_4(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]$ $[\text{Fe}^{\text{0}}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]$ $[\text{Fe}^{\text{0}}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^-$ $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CNR})_5]^+$ $[\text{Co}^{\text{I}}\text{H}(\text{CO})_4]$ $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$ $[\text{Co}^{\text{I}}\text{H}(\text{N}_2)(\text{PR}_3)_3]$ $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$	$[\text{V}^{\text{I}}(\text{CO})_6]^{8-}$ $[\text{Cr}^{\text{0}}(\text{CO})_6]$ $[\text{Cr}^{\text{0}}(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ $[\text{Cr}^{\text{0}}(\text{dipy})_3]$ $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CO})_6]^+$ $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{5-}$ $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NO})_2]^{3-}$ $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Ni}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2-}$	$[\text{V}^{\text{I}}(\text{CO})_4(\pi\text{-Ar})]^+$ $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{H}_2(\text{CO})_5]$ $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{H}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$ $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{diars})_2\text{X}]^+$  20 + 16 = 36 Elektronen 2 + 16 = 18 Elektronen $[\text{Ti}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ $[\text{Cr}^{\text{IV}}\text{O}_4]^{4-}$ $[\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4]^{3-}$ $[\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$
46 + 8 = 54 Elektronen	42 + 12 = 54 Elektronen	40 + 14 = 54 Elektronen	36 + 18 = 54 Elektronen
10 + 8 = 18 Elektronen	6 + 12 = 18 Elektronen	4 + 14 = 18 Elektronen	0 + 18 = 18 Elektronen
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CO})_4]^{2-}$ $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_4]^-$ $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{PF}_3)_4]^-$ $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{PF}_3)_3(\text{NO})]$ $[\text{Pd}^{\text{0}}(\text{PF}_3)_4]$	$[\text{Nb}^{\text{I}}(\text{CO})_6]^-$ $[\text{Mo}^{\text{0}}(\text{CO})_6]$ $[\text{Mo}^{\text{0}}(\text{PF}_3)_6]$ $[\text{Mo}^{\text{0}}(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ $[\text{Mo}^{\text{0}}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^-$	$[\text{Nb}^{\text{I}}(\text{CO})_4(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$ $[\text{Mo}^{\text{II}}(\text{CNR})_7]^{2+}$ $[\text{Mo}^{\text{II}}\text{H}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$ $[\text{Mo}^{\text{II}}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ $[\text{Mo}^{\text{II}}(\text{CO})_4\text{Br}_2]_2$	$[\text{Nb}^{\text{V}}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}_3]$ $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_3]^+$ $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{N}]^{3-}$ $[\text{Tc}^{\text{VII}}\text{H}_9]^{2-}$
44 + 10 = 54 Elektronen	$[\text{Te}^{\text{I}}\text{H}(\text{CO})_5]$	38 + 16 = 54 Elektronen	
8 + 10 = 18 Elektronen	$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	2 + 16 = 18 Elektronen	
$[\text{Mo}^{\text{II}}(\text{CO})_5]^{2-}$ $[\text{Tc}^{\text{I}}(\text{CO})_5]^-$ $[\text{Ru}^{\text{0}}(\text{CO})_5]$ $[\text{Ru}^{\text{0}}(\text{PF}_3)_5]$ $[\text{Ru}^{\text{0}}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]$ $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{H}_5]^{4-}$ $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{diars})_2\text{Cl}]^+$	$[\text{Ru}^{\text{II}}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dipy})_2]^{2+}$ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Rh}^{\text{III}}(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^{3+}$ $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PR}_3)_3]$ $[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$	$[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_4(\text{CNR})_4]$ $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{H}_4(\text{PR}_3)_4]$ $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{H}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ $[\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$	
78 + 8 = 86 Elektronen	74 + 12 = 86 Elektronen	72 + 14 = 86 Elektronen	68 + 18 = 86 Elektronen
10 + 8 = 18 Elektronen	6 + 12 = 18 Elektronen	4 + 14 = 18 Elektronen	0 + 18 = 18 Elektronen
$[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CO})_4]^{2-}$ $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{PF}_3)_4]^{2-}$ $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{CO})_4]^-$ $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{PF}_3)_4]^-$ $[\text{Pt}^{\text{0}}(\text{PF}_3)_4]$	$[\text{Ta}^{\text{I}}(\text{CO})_6]^-$ $[\text{W}^{\text{0}}(\text{CO})_6]$ $[\text{W}^{\text{0}}(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_6]^+$ $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{5-}$ $[\text{Re}^{\text{I}}(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Ta}^{\text{I}}(\text{CO})_4(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$ $[\text{W}^{\text{II}}(\text{CNR})_7]^{2+}$ $[\text{W}^{\text{II}}\text{H}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$ $[\text{W}^{\text{II}}(\text{CO})_4\text{Br}_2]_2$ $[\text{Re}^{\text{III}}\text{H}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ $[\text{Re}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$ $[\text{Os}^{\text{IV}}\text{H}_4(\text{PR}_3)_3]$	$[\text{Ta}^{\text{V}}\text{H}_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ $[\text{Ta}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ $[\text{W}^{\text{VI}}\text{H}_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{H}_9]^{2-}$ $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_3\text{N}]^{2-}$ $[\text{Os}^{\text{VIII}}\text{O}_3\text{N}]^-$
76 + 10 = 86 Elektronen	$[\text{Os}^{\text{II}}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$	70 + 16 = 86 Elektronen	
8 + 10 = 18 Elektronen	$[\text{Os}^{\text{II}}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	2 + 16 = 18 Elektronen	
$[\text{W}^{\text{II}}(\text{CO})_5]^{2-}$ $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_5]^-$ $[\text{Os}^{\text{0}}(\text{CO})_5]$ $[\text{Os}^{\text{0}}(\text{PF}_3)_5]$ $[\text{Ir}^{\text{I}}\text{H}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3]$ $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{O}_2)\text{Cl}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})]$ $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$	$[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$ $[\text{Ir}^{\text{III}}(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^{3+}$ $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]^{2-}$ $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$	$[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ $[\text{W}^{\text{IV}}\text{H}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ $[\text{Re}^{\text{V}}\text{H}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ $[\text{Os}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$	



Neben den zahlreichen Beispielen für Komplexe mit »edelgasartigen« Metallzentren gibt es allerdings auch viele Komplexe, bei denen für das Zentralmetall die nächsthöhere Edelgasschale unter- oder überschritten wird. Der Grund für diese Ausnahmen kann u. a. daher rühren, dass das Komplexzentrum als solches eine ungerade Elektronenzahl aufweist oder dass das Zentralmetall – sterisch bedingt – nicht ausreichend viele Liganden binden kann bzw. – elektrostatisch bedingt – mehr Liganden als notwendig addiert.

Vielfach kann man beobachten, dass Komplexe, deren mit Liganden koordinierte Zentren im Vergleich mit einem Edelgas ein Plus oder Minus von Elektronen aufweisen, chemisch reaktionsfreudiger als die zugehörigen »Edelgaskomplexe« sind und als Reduktions- bzw. Oxidationsmittel oder als Lewisbasen bzw. -säuren wirken (vgl. hierzu auch Redoxadditionen und -eliminierungen, S. 1642). So wirkt der oktaedrische Komplex  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  (17 Außenelektronen für ligandenkoordiniertes  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) als Oxidationsmittel, da er sich das zur Kryptonschale noch fehlende Elektron zu beschaffen und in den oktaedrischen Komplex  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  (18 Außenelektronen) überzugehen sucht ( $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ ;  $E^\circ = +0.36 \text{ V}$ ). Umgekehrt besitzt der dem beständigen oktaedrischen Komplex  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  (18 Außenelektronen) entsprechende Komplex  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  (19 Außenelektronen) eine so starke Tendenz zur Abspaltung des überschüssigen Elektrons ( $E^\circ = -0.83 \text{ V}$ ), dass beim Versuch seiner Darstellung aus  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{CN}^-$  in wässriger Lösung statt seiner der Komplex  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung ( $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ ) entsteht. Ähnliches gilt für den Komplex  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  (17 Außenelektronen), der sich bei seiner Darstellung aus  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{CN}^-$  in wässriger Lösung spontan in den tetraedrischen Komplex  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4]^{3-}$  (18 Außenelektronen) umwandelt, indem er  $\text{CN}^-$ -Ionen zu freiem Dicyan oxidiert ( $2\text{CN}^- \rightarrow (\text{CN})_2 + 2e^-$ ). Auch ein größeres Elektronendefizit lässt sich leicht mit Elektronen ausfüllen, wie die Reduktionsmöglichkeit des Komplexes  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  (16 Außenelektronen) zum Komplex  $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{CN})_4]^{4-}$  (18 Außenelektronen), sowie die Akzeptormöglichkeit von  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  für eine Cyanidgruppe (Bildung von  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ ; 18 Außenelektronen) zeigt. Eine andere Möglichkeit des Ausgleichs eines Elektronendefizits wählt der Komplex  $[\text{Mn}^0(\text{CO})_5]$  (17 Außenelektronen), der sich das zur Edelgasschale fehlende Elektron durch Dimerisierung unter Ausbildung einer kovalenten MnMn-Einfachbindung erwirbt:  $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$  (Entsprechendes gilt für den isoelektronischen Komplex  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ , der dimer in Form von  $[(\text{CN})_5\text{CoCo}(\text{CN})_5]^{6-}$  existiert). Im Falle des Komplexes  $[\text{V}^0(\text{CO})_6]$  (17 Außenelektronen) unterbleibt eine entsprechende Dimerisierung aus sterischen Gründen (Entsprechendes gilt für den isoelektronischen Komplex  $[\text{Fe}^{\text{III}} + (\text{CN})_6]^{3-}$ ).

Pro addiertem Ligand mit freiem Elektronenpaar wird einem Zentralatom oder -ion bei Ausbildung einer kovalenten Bindung eine negative Formalladung zugeführt, was insbesondere bei hochkoordinierten Metallatomen oder -ionen in niedriger Oxidationsstufe zu einer nach der Elektroneutralitätsregel (S. 145) ungünstigen Anhäufung negativer Formalladungen auf dem Metallzentrum führen kann. Diese Ladungsanhäufung kann im Sinne des auf S. 170 Besprochenen durch induktiven sowie mesomeren Ladungsausgleich verringert werden.

So erfährt der Komplex  $[\text{Ni}^0(\text{CO})_4]$  (18 Außenelektronen), in welchem  $\text{Ni}^0$  die Formalladung 4– zukommt, dadurch eine Stabilisierung, dass das Nickel aus dem Vorrat seiner freien 3d-Elektronenpaare (vgl. Tab. 20.8) an die C-Atome der CO-Moleküle gemäß Mesomerieformel (Abb. 20.25a) Elektronenpaare rückkoordiniert (» $\pi$ -Rückbindung«, »Rückgabebindung«, »back donation«). Ganz allgemein sind aus dem genannten Grunde zur Komplexbildung mit Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen (null und darunter) nur solche Liganden geeignet, die Elektronenpaare seitens des Zentralatoms aufzunehmen vermögen. Derartige » $\pi$ -Akzeptor-Liganden« sind Liganden mit umstrukturierbaren Mehrfachbindungen wie Cyanid  $\text{C}\equiv\text{N}^-$ , Kohlenoxid  $\text{C}=\text{O}$ , Fulminat  $\text{C}\equiv\text{NO}^-$ , Isonitril  $\text{C}\equiv\text{NR}$ , Acetylenid  $\text{C}\equiv\text{C}^{2-}$ , Nitrosyl  $\text{N}\equiv\text{O}^+$  (Bildung von  $d_\pi p_\pi$ -Bindungen) oder Liganden mit Schalenerweiterungsmöglichkeit wie  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsR}_3$  (Bildung von  $d_\pi d_\pi$ -Bindungen). Dagegen findet man keine Komplexbildung von Übergangsmetallen in niedriger Oxidationsstufe mit Liganden wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NR}_3$ , bei denen diese Voraussetzung zur Komplexstabilisierung durch mesomeren Ladungsaus-

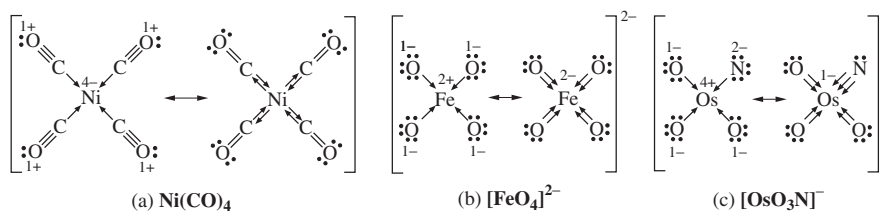


Abb. 20.25

gleich mangels verfügbarer d-Orbitale am Ligator fehlen. Wohl aber vermögen solche Liganden mit Metallkationen – insbesondere höherwertigen – stabile Komplexe zu bilden, da hier naturgemäß infolge der positiven Ladung des Zentralions kleinere negative Formalladungen des letzteren im Gesamtkomplex auftreten, die sich zudem durch induktiven Ladungsausgleich auffangen lassen.

In Umkehrung der vom Metallzentrum ausgehenden Rückkoordinierung von Elektronenpaaren erfolgt, falls positive Formalladungen am Zentralmetall zu beseitigen sind, eine zusätzliche Elektronenpaar-Koordinierung vom Liganden aus, der dann als »Donator-Ligand« wirkt. So erreicht etwa das  $d^2$ -Zentrum im Ferrat-Ion  $[\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$  (Abb. 20.25b) (ebenso z. B.  $\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Os}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ ) und das  $d^0$ -Zentrum im Nitridoosmat-Ion  $[\text{Os}^{\text{VIII}}\text{O}_3\text{N}]^-$  (Abb. 20.25c) (ebenso z. B.  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{N}^{3-}$ ,  $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_3\text{N}^{2-}$ ) durch Ausbildung solcher » $\pi$ -Hinbindungen« Edelgasstruktur.

## 2.1.2 Struktur und magnetisches Verhalten von Komplexen

Nach den auf der Valenzstruktur-Theorie fußenden Vorstellungen von Linus Pauling (»Pauling'sche Theorie der Komplexe«) müssen zwei Arten von d-Elektronenkonfigurationen der Zentralmetalle in Übergangsmetallkomplexen berücksichtigt werden, deren Ursache durch die später (S. 1592) zu behandelnde Ligandenfeld-Theorie gedeutet wird: (i) Die Einzelelektronen in den d-Orbitalen des Zentralatoms rücken paarweise zusammen (vgl. Abb. 20.26, untere Reihe). Hierdurch werden innere d-Orbitale frei, die – nach Hybridisierung mit unbesetzten s-Orbitalen der nächsthöheren Schale (vgl. S. 401) – die Ligandenelektronen aufnehmen; zugleich erniedrigt sich der durch die Anzahl ungepaarter Elektronen gegebene Paramagnetismus (vgl. S. 1658) auf einen möglichst kleinen Wert. Man bezeichnet Koordinationsverbindungen des erwähnten Typs als low-spin-Komplexe (früher auch: »magnetisch-anomale«, »inner-orbital«, »Durchdringungs-Komplexe«). – (ii) Es erfolgt keine Elektronenpaarbildung (kein Zusammenrücken von Elektronen) in den d-Orbitalen (vgl. Abb. 20.26, obere Reihe), sodass der normale Paramagnetismus der Metallzentren erhalten bleibt und gegebenenfalls äußere d-Orbitale für eine Hybridisierung und Aufnahme von Ligandenelektronen genutzt werden müssen. Man bezeichnet Koordinationsverbindungen dieses Typs als high-spin-Komplexe (früher auch: »magnetisch-normale«, »outer-orbital«, »Anlagerungs-Komplexe«).

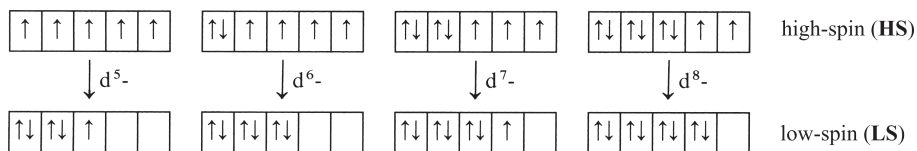


Abb. 20.26 Besetzung der fünf-d-Orbitale mit fünf bis acht Elektronen im high- bzw. low-spin Fall, z. B.: HS:  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . – LS:  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}^0(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ ,  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

Bei gegebener Anzahl von Liganden und bekannter Oxidationsstufe des Zentralmetalls lassen sich bei Berücksichtigung der Regeln (i) und (ii) sowie der Edelgasregel Struktur und Magnetismus betrachteter Komplexe voraussagen und miteinander korrelieren.

So erwartet man nach der Pauling'schen Komplextheorie und der Regel, dass Zentralmetalle durch Ligandenkoordination Edelgasschalen exakt oder wenigstens angenähert erreichen, für  $\text{Fe}^{2+}$  (sechs d-Elektronen),  $\text{Fe}^{3+}$  (fünf d-Elektronen) und  $\text{Co}^{3+}$  (sechs d-Elektronen) eine Sechsfachkoordination ( $6 + 12 = 18$  bzw.  $5 + 12 = 17$  Außenelektronen) und zudem sowohl im low- als auch high-spin-Fall gleichen (nämlich oktaedrischen) Komplexbau. Im low-spin Fall liegt hierbei  $d^2sp^3$ -Hybridisierung vor (inner orbital Komplexe), und  $\text{Fe}^{\text{II}}$  sowie  $\text{Co}^{\text{III}}$  besitzen dann null,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ein ungepaartes Elektron, entsprechend einem Paramagnetismus von 0 bzw. ca. 2 Bohr'schen Magnetonen, während sich im high-spin-Fall  $sp^3d^2$ -Hybridisierung ergibt (outer orbital Komplexe) und  $\text{Fe}^{\text{II}}$  sowie  $\text{Co}^{\text{III}}$  vier,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  fünf ungepaarte Elektronen aufweisen, entsprechend einem Paramagnetismus von ca. 5 bzw. 6 Bohr'schen Magnetonen (vgl. hierzu die low-spin Komplexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  und die high-spin-Komplexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$  in Tab. 20.8).

Für vierfach koordiniertes, »ungesättigtes«  $\text{Ni}^{2+}$  ( $8 + 8 = 16$  Außenelektronen) erwartet man andererseits nach der Pauling'schen Theorie diamagnetische, quadratisch-planare low-spin-Komplexe ( $dsp^2$ -Hybridisierung) und paramagnetische, tetraedrische high-spin-Komplexe ( $sp^3$ -Hybridisierung). Paulings »magnetisches Kriterium der Bindungsart« ließ sich wiederum experimentell bestätigen (vgl.  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  und  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  in Tab. 20.8; man kennt  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe, die sowohl in der quadratisch-planaren als auch in der tetraedrischen Form existieren; vgl. S. 452). Vierzählige, »gesättigte«  $\text{Ni}^0$ -Komplexe ( $10 + 8 = 18$  Außenelektronen) sind nach Pauling in Übereinstimmung mit dem Experiment ähnlich wie vierzählige  $\text{Cu}^+$ -Komplexe ( $10 + 8 = 18$  Außenelektronen) nur tetraedrisch strukturiert (vgl.  $[\text{Ni}^0(\text{CO})_4]$  und  $[\text{Cu}^1(\text{CN})_4]^{3-}$  in Tab. 20.8). Auch sollte sechszähliges, »übersättigtes«  $\text{Ni}^{2+}$  ( $8 + 12 = 20$  Außenelektronen) bei oktaedrischer Ligandenanordnung ausschließlich high-spin Komplexe bilden ( $sp^3d^2$ -Hybridisierung, vgl.  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  in Tab. 20.8), da im low-spin-Fall die Zahl freier d-Orbitale nicht für eine  $d^2sp^3$ -Hybridisierung ausreicht. Letzteres ist in der Tat die Regel (die »Lifschitz'schen Salze«  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{en}_2\text{X}_2$  liegen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entweder als gelbe bis rote (diamagnetische) quadratisch-planare Komplexe  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{en}_2]^{2+} 2\text{X}^-$  oder als grüne bis blaue (paramagnetische) oktaedrische Komplexe  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{en}_2\text{X}_2]$  vor). Möglich ist bei low-spin  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexen allerdings eine zu fünfzähligen, »gesättigten«  $\text{Ni}^{2+}$  ( $8 + 10 = 18$  Außenelektronen) führende  $dsp^3$ -Hybridisierung (trigonal-bipyramidale oder quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung). Letztere wird etwa für  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  und auch im Falle von low-spin-Komplexen mit  $\text{Fe}^0$  ( $8 + 10 = 18$  Außenelektronen) aufgefunden (vgl.  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  in Tab. 20.8; low-spin  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  existiert erwartungsgemäß nicht).

Aus ähnlichen Gründen wie bei sechsfach koordiniertem  $\text{Ni}^{2+}$  (s. oben) können auch für sechsfach koordiniertes  $\text{Co}^{2+}$  ( $7 + 12 = 19$  Außenelektronen) nur oktaedrische high-spin-Komplexe existieren (vgl.  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  in Tab. 20.8). Tatsächlich sind aber auch einige oktaedrische low-spin-Komplexe wie  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4+}$  bekannt. Hierin zeigt sich eine von mehreren Schwächen der Pauling'schen Komplextheorie, da die von Pauling angebotene Erklärung einer – aus energetischen Gründen nicht sinnvollen – Überführung eines d-Elektrons in eine höhere Schale (vgl. Tab. 20.8) unbefriedigend ist. Entsprechendes gilt für die quadratisch-planar gebauten Komplexe von vierfach koordiniertem  $\text{Cu}^{2+}$  ( $9 + 8 = 17$  Außenelektronen; vgl.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  in Tab. 20.8), für die nach dem Valence Bond Formalismus tetraedrische Struktur ( $sp^3$ -Hybridisierung) zu erwarten wäre.

## 2.2 Ligandenfeld-Theorie der Komplexe

Die von H. Bethe sowie J. H. van Vleck um 1930 für Übergangsmetallsalze entwickelte Kristallfeld-Theorie (»CF-Theorie«), welche durch die Arbeiten von F. E. Ilse und H. Hartmann (ab

**Tab. 20.8** Elektronenkonfiguration von M in Komplexen  $ML_n$  und räumlicher Bau von  $ML_n$ <sup>a</sup>

Komplexe $ML_n^{p+}$	Elektronenanzordnung von M					Bau von $ML_n$	Magnetismus von $M^{(f)}$		
	3p	3d	4s	4p	4d		Art	$\mu_B^{gef.}$	$\mu_B^{ber.}$
$Fe^{2+}$	---	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑				---	para	5.2	4.90
$Fe^{3+}$	---	↑ ↑ ↑ ↑ ↑				---	para	5.9	5.92
$[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	---	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		oktaedrisch	para	5.0	4.90
$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$	---	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		oktaedrisch	dia	0.0	0.00
$[Fe^{III}F_6]^{3-}$ <sup>b)</sup>	---	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		oktaedrisch	para	5.9	5.92
$[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ <sup>c)</sup>	---	↑↓ ↑↓ ↑ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓			oktaedrisch	para	2.3	1.73
$[Fe^0(CO)_5]$	---	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓			trigonal- bipyramidal	dia	0.0	0.00
$Co^{2+}$	---	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑				---	para	4.4	3.87
$Co^{3+}$	---	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑				---	para	5.2	4.90
$[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	---	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		oktaedrisch	para	5.0	3.87
$[Co^{II}(NO_2)_6]^{4-}$	---	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑	oktaedrisch	para	1.9	1.73
$[Co^{III}F_6]^{3-}$ <sup>d)</sup>	---	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		oktaedrisch	para	5.3	4.90
$[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ <sup>e)</sup>	---	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		oktaedrisch	dia	0.0	0.00
$Ni^{2+}$	---	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑				---	para	3.2	2.83
$[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	---	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		oktaedrisch	para	3.2	2.83
$[Ni^{II}Cl_4]^{2-}$	---	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓			tetraedrisch	para	3.2	2.83
$[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$	---	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓			quadratisch	dia	0.0	0.00
$[Ni^0(CO)_4]$	---	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓			tetraedrisch	dia	0.0	0.00
$Cu^+$	---	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓			---	dia	0.0	0.00
$Cu^{2+}$	---	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑				---	para	1.8	1.73
$[Cu^I(CN)_4]^{3-}$	---	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓			tetraedrisch	dia	0.0	0.00
$[Cu^{II}(NH_3)_4]^{2+}$	---	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑		quadratisch	para	1.9	1.73
Kryptonschale	---	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓			---	dia	0.0	0.00

*a* Jedes Orbital ist durch ein Kästchen dargestellt. Grau unterlegte Kästchen stellen die zur Komplexbildung herangezogenen Hybridorbitale dar. Die in den Kästchen eingetragenen Pfeile symbolisieren die in den Orbitalen enthaltenen Elektronen.

*b* Analog:  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ .

*c* Analog:  $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$ .

*d* Analog:  $[Co(H_2O)_3F_3]$ .

*e* Analog:  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ .

*f* Vgl. Kapitel über Magnetismus, S. 1658.

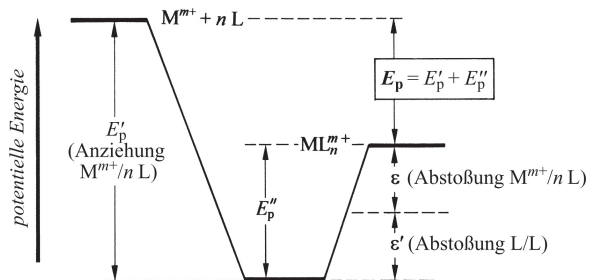
1951) als Ligandenfeld-Theorie (»LF-Theorie«) Eingang zur bindungstheoretischen Behandlung der Übergangsmetall-Komplexe gefunden hat, betrachtet zwecks Deutung der Eigenschaften der Koordinationsverbindungen  $ML_n$  in erster Näherung ausschließlich die elektrischen Wirkungen der als Punktladung behandelten Liganden L auf den Energiezustand der äußeren d-Orbitale des Komplexzentrums M (Einelektronennäherung der Kristallfeld-Theorie) bzw. auf die Energieaufspaltung der – auf S. 102 behandelten – Elektronenterme von M (Mehrelektronennäherung der Kristallfeld-Theorie) und dann nachträglich in zweiter Näherung kovalente Bindungsanteile z. B. durch die Racah-Parameter B und C (Ligandenfeld-Theorie). Diese Wirkung ist ganz verschieden, je nachdem ob es sich um ein oktaedrisches, tetraedrisches, quadratisches, trigonal-bipyramidales oder anderes Ligandenfeld handelt. Nachfolgend werden zunächst das magnetische Verhalten (Unterkapitel 2.2.1), die Struktur und Stabilität (2.2.2) sowie die Lichtabsorptionseigenschaften (2.2.3) der Koordinationsverbindungen  $ML_n$  im Rahmen der Einelektronen-Kristallfeld-Theorie besprochen und dann anschließend das optische Verhalten von  $ML_n$  im Rahmen der Mehrelektronen-Kristallfeld- sowie -Ligandenfeld-Theorie (2.2.3).

Die »Kristallfeld-Theorie« betrachtete ursprünglich den Einfluss des durch benachbarte (nächste, übernächste, überübernächste) Anionen verursachten »Kristallfelds« auf die äußeren d-Elektronen eines herausgegriffenen Übergangsmetallkations und wurde später auf Übergangsmetallkomplexe übertragen. Da letztere praktisch ausschließlich im Mittelpunkt der sich anschließenden Unterkapitel stehen, wird in diesen auch dann von Ligandenfeldern (und nicht Kristallfeldern) sowie – nicht ganz korrekt – von »Ligandenfeld-Theorie« gesprochen, wenn die Deutung von Komplexeigenschaften über die Kristallfeld-Theorie erfolgt.

## 2.2.1 Energieaufspaltung der d-Orbitale im Ligandenfeld. Magnetisches Verhalten der Komplexe

### Allgemeines

Da nach der Ligandenfeld-Theorie (exakter: Kristallfeld-Theorie) der chemische Zusammenhalt eines positiv geladenen Metallzentrums  $M^{m+}$  mit seinen  $n$  negativ geladenen oder polarisierten Liganden L – ähnlich wie der Zusammenhalt der Kationen und Anionen eines Salzes – auf elektrostatischen (elektrovalenten) Ionen/Ionen- oder Ionen/Dipol-Beziehungen beruht, ergibt sich die im Zuge der Komplexbildung  $M^{m+} + n L \rightarrow M_n^{m+}$  insgesamt nach außen abgeführte potentielle Energie  $E_p$  – wie die der Salzbildung (S. 131) – als Summe zweier Energieanteile, nämlich dem auf elektrostatischer Anziehung zwischen  $M^{m+}$  und den  $n$  Liganden beruhenden gewinnbaren Energieanteil  $E'_p$  und dem auf elektrostatischer Abstoßung zwischen den Liganden untereinander ( $\epsilon$ ) sowie zwischen der Elektronenhülle von  $M^{m+}$  und den  $n$  Liganden beruhenden ( $\epsilon'$ ) aufzuwendenden Energieanteil  $E''_p = \epsilon' + \epsilon$  (vgl. Abb. 20.27); die Ligandenfeld-Theorie berücksichtigt zudem durch kovalente ML-Beziehungen erhältliche Energieanteile).



**Abb. 20.27** Energie  $E_p$  sowie Energieanteile  $E'_p$  und  $E''_p = \epsilon' + \epsilon$  der Bildung von Komplexen  $ML_n^{m+}$  aus positiv geladenen Metallzentren  $M^{m+}$  und  $n$  negativ geladenen oder polarisierten Liganden am Punkte minimaler Energie  $E_p$  (vgl. Abb. 6.8 und bezüglich des  $ML_n^{m+}$ -Energieniveaus die Abb. 20.30–20.34).

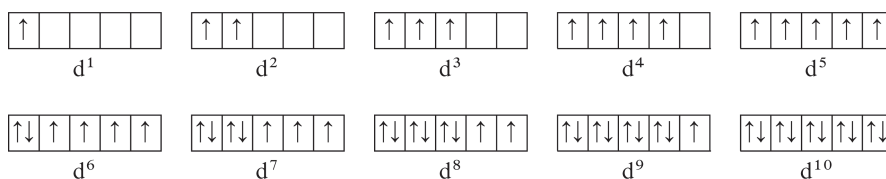


Abb. 20.28

Die Ligandenfeld-Theorie (exakter: Kristallfeld-Theorie) befasst sich nun ausschließlich mit dem Energieanteil  $\varepsilon$  der Abstoßung zwischen der Elektronenhülle von  $M^{m+}$  und den  $n$  Liganden am Punkte minimaler Energie  $E_p$  (vgl. Abb. 6.8) und untersucht die Wirkung der Liganden, die – in grober Vereinfachung – als punktförmige Ladungen behandelt werden, auf die äußeren d-Elektronen der Übergangsmetallkomplezentren (die Ligandenwirkung auf Elektronen der inneren Schalen der Übergangsmetalle ist vernachlässigbar klein, die Wirkung auf äußere f-Elektronen mindestens 100-mal kleiner als die auf äußere d-Elektronen).

Da die fünf d-Orbitale ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) eines unkomplexierten, also ligandenfreien Zentralatoms energiegleich (»entartet«) sind, werden sie nach dem Prinzip der größten Multiplizität (1. Hund'sche Regel, S. 102) zunächst einzeln mit Elektronen gleichen Spins, dann – unter Aufwendung der Spinpaarungsenergie (S. 1598) – doppelt mit Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt (s. Abb. 20.28).

Das Einbringen des betreffenden Zentralatoms oder -ions in ein (hypothetisches) kugelsymmetrisches Ligandenfeld führt zu einer gleich großen Erhöhung der Energie jedes der fünf d-Orbitale um den Betrag  $\varepsilon/n$ . Damit bleiben die d-Zustände nach wie vor entartet. Letzteres ist jedoch bei Einwirkung eines nicht-kugelsymmetrischen (z. B. oktaedrischen, tetraedrischen, quadratischen) Ligandenfeldes keineswegs der Fall: die mehr oder weniger große abstoßende Wirkung des Ligandenfeldes auf Elektronen der Komplexzentren in unterschiedlichen d-Orbitalen führt hier dazu, dass einige der fünf Metall-d-Orbitale entsprechend der vorgegebenen Ligandenfeldsymmetrie energetisch stärker, andere energetisch weniger stark angehoben werden. Für die Energieaufspaltung der d-Orbitale gilt hier der Energieschwerpunkt-Satz (Satz von der »Erhaltung der Summe der Orbitalenergien«), wonach die mittlere Energie der fünf d-Orbitale im nicht-sphärischen Ligandenfeld gleich der (entarteten) Energie dieser Orbitale in einem sphärischen Ligandenfeld gleicher Stärke ist (vgl. z. B. Abb. 29.3).

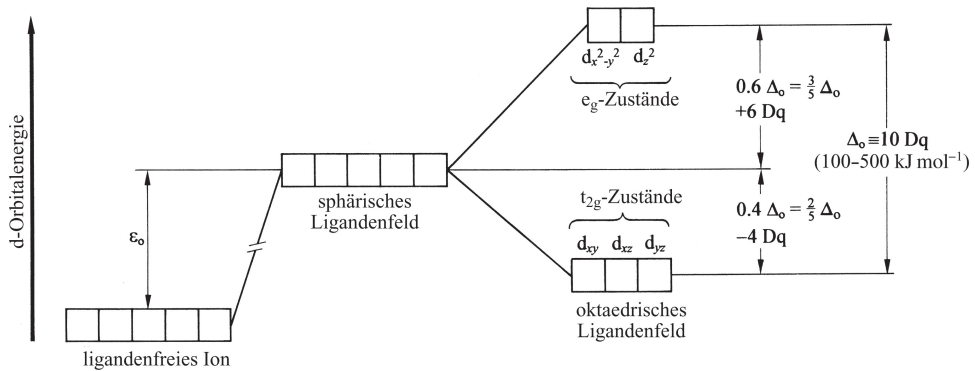
### Oktaedrisches Ligandenfeld

**Art der d-Orbitalenergieaufspaltung.** Nähern sich sechs negativ geladene (oder polarisierte) Liganden in Richtung der drei Raumkoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  einem Zentralatom mit d-Orbitalen, so ist die von dem Liganden auf die d-Elektronen ausgeübte Abstoßungskraft wegen der räumlich verschiedenen Anordnung der fünf d-Orbitale (vgl. S. 365) verschieden. Da die Orbitale  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$  ihre größte Elektronendichte längs der  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Achse haben, werden die zugehörigen Elektronen durch die Liganden stärker abgestoßen und damit energiereicher als die Elektronen der Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ , deren größte Elektronendichte zwischen den Koordinatenachsen liegt und die daher von den Liganden weiter entfernt sind. Es kommt mit anderen Worten zur Aufspaltung der fünf energiegleichen d-Zustände in zwei Gruppen von d-Orbitalen, von denen die energiereichere Gruppe die (entarteten) Orbitale  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$  ( $e_g$ -Zustände<sup>9</sup>), die energieärmere die (entarteten) Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  ( $t_{2g}$ -Zustände<sup>9</sup> umfasst (Abb. 20.29). Die Energieaufspaltung zwischen beiden Gruppen beträgt  $\Delta_o \hat{=} 10Dq$  Energieeinheiten<sup>9</sup>, wobei

<sup>9</sup> Die Bezeichnungen  $e_g$ ,  $t_{2g}$  bzw.  $e$ ,  $t_2$  (in der älteren Literatur auch  $d_7$  und  $d_e$ ) stammen aus der Gruppentheorie. Die Indizes o, q, t, c weisen darauf hin, dass es sich um eine Aufspaltung im oktaedrischen, quadratischen, tetraedrischen, kubischen Ligandenfeld handelt.

der Energiezuwachs der energiereicheren Zustände gegenüber dem Ausgangszustand (sphärisches Ligandenfeld)  $\frac{3}{5}\Delta_o = 0.6\Delta_o \hat{=} 6Dq$  und der Energieabfall der energieärmeren Zustände  $\frac{2}{5}\Delta_o = 0.4\Delta_o \hat{=} 4Dq$  beträgt. Die Koeffizienten  $\frac{3}{5}$  und  $\frac{2}{5}$  bzw. 0.6 und 0.4 bzw. 6 und 4 resultieren im vorliegenden Fall daraus, dass nach dem Energieschwerpunktsatz (s. oben) der Energiegewinn gleich dem Energieverlust sein muss und ersterer sich auf zwei, letzterer auf drei Orbitale verteilt ( $\frac{3}{5} \times 2 = \frac{2}{5} \times 3$  bzw.  $0.6 \times 2 = 0.4 \times 3$  bzw.  $6 \times 2 = 4 \times 3$ ).

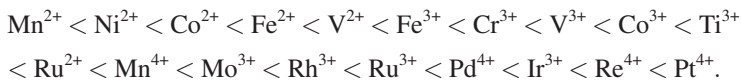
**Größe der d-Orbitalaufspaltung.** Das Ausmaß der zwischen 100 und 500 kJ mol<sup>-1</sup> variierenden, u. a. aus optischen Spektren (S. 1609) oder Gitterenergien (S. 131) bestimmbareren Energieaufspaltung  $\Delta_o = 10Dq$  hängt von der Natur sowohl der Komplexzentren als auch Komplex-



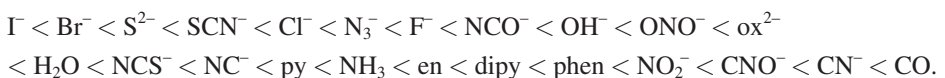
**Abb. 20.29** Aufspaltung der fünf energiegleichen d-Zustände eines Zentralatoms oder -ions in zwei energieveränderte d-Gruppen im oktaedrischen Ligandenfeld<sup>9</sup> (vgl. Abb. 20.27).

liganden ab (darüber hinaus spielt die Zahl und geometrische Anordnung der Liganden – hier sechs, oktaedrisch – eine Rolle).

**Komplexzentren.** Bei gegebenen Liganden und gleicher Oxidationsstufe der Übergangsmetalle sind die Änderungen von  $\Delta_o$  innerhalb einer Übergangsmetall-Periode gering, innerhalb einer Übergangsmetall-Gruppe beachtlich. Und zwar verhalten sich die  $\Delta_o$ -Werte der ersten, zweiten und dritten Übergangsperiode bei vergleichbaren Koordinationsverbindungen etwa wie 1 : 1.5 : 2. Mit wachsender Oxidationsstufe des Zentralmetalls erhöht sich  $\Delta_o$  ebenfalls stark (z. B. beim Übergang  $\text{Cr}^{2+}(\text{d}^4) \rightarrow \text{Mn}^{3+}(\text{d}^4)$  um 50 %), da in gleicher Richtung die Liganden wegen der stärkeren elektrostatischen Anziehung näher an das Metallzentrum herankommen, wodurch die Störung der d-Orbitale durch das Ligandenfeld steigt. Die Reihenfolge wachsender Orbitalenergieaufspaltung einiger Metalle in wichtigen Oxidationsstufen durch ein bestimmtes Ligandenfeld (»spektrochemische Reihe der Metallionen«) ist gegeben durch:



**Liganden.** Bei gegebenem Zentralmetall hängt die Energieaufspaltung  $\Delta_o$  in starkem Maße von der Art der Liganden ab. Und zwar erhöht sich  $\Delta_o$ , wenn man bei gegebenem Komplexzentrum einen Liganden der nachfolgenden Reihe (spektrochemische Reihe im engeren Sinn; »spektrochemische Reihe der Liganden«) durch einen rechts davon stehenden Liganden mit stärkerem Ligandenfeld ersetzt:



Die in der Reihe links stehenden Liganden erzeugen mithin ein schwaches Ligandenfeld, die rechts stehenden Liganden ein starkes Ligandenfeld.

Die Bezeichnung »spektrochemische Reihe« rührt daher, dass man die Größe  $\Delta_0$  z. B. aus spektroskopischen Ergebnissen ableiten kann. So absorbiert etwa das Titan-Ion  $\text{Ti}^{3+}$  (ein d-Elektron) im Komplex  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht Photonen der Energie  $h\nu \approx \Delta_0$ , die zum »Heben« des d-Elektrons vom energieärmeren  $t_{2g}$ - in den energiereichen  $e_g$ -Zustand dienen. Dies gibt Veranlassung zu einer Absorptionsbande im sichtbaren Bereich des Spektrums ( $490\text{ nm} \hat{=} 20300\text{ cm}^{-1}$ , die für die violette Farbe des Ions verantwortlich ist und einer Aufspaltungsenergie  $\Delta_0$  von  $243\text{ kJ mol}^{-1}$  entspricht, also einer Energie von der Größenordnung chemischer Bindungsenergien. Die Tatsache, dass das hellblaue Kupfer(II)-sulfat (Absorptionsmaximum bei  $800\text{ nm} \hat{=} 12500\text{ cm}^{-1}$  beim Auflösen in Ammoniak tiefblau (Absorption bei  $600\text{ nm} \hat{=} 16600\text{ cm}^{-1}$  und beim Entwässern farblos wird (Absorption bei  $1000\text{ nm}$ ), ist darauf zurückzuführen, dass sich die Absorptionsbande beim Übergang vom  $\text{H}_2\text{O}$ -Ligandenfeld zum stärkeren  $\text{NH}_3$ -Ligandenfeld ( $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ) nach kleineren, beim Übergang zum schwächeren  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ligandenfeld nach größeren Wellenlängen (ins Infrarot hinein) verschiebt. Ganz allgemein verlagert sich eine Absorptionsbande nach kürzeren Wellenlängen, d. h. »hypsochrom«, wenn man bei gegebenem Komplexzentrum einen Liganden der spektrochemischen Reihe durch einen rechts davon stehenden ersetzt, während in umgekehrter Reihenfolge der Liganden eine »bathochrome« Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellenlängen erfolgt (für Einzelheiten vgl. S. 1609).

Nachfolgend sind  $\Delta_0$ -Werte (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) einiger typischer Komplexe zwei- bzw. dreiwertigen Chroms, Mangans, Eisens, Cobalts und Iridiums wiedergegeben (vgl. hierzu die oben wiedergegebenen spektrochemischen Reihen der Metallionen und Liganden):

$[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	166	$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	258	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$	395	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	274
$[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$	158	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	93	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	164	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$	401
$[\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$	182	$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	251	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	111	$[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$	299
$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	208	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	124	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	218	$[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	490

Ersichtlicherweise erhöht sich hiernach die Energieaufspaltung  $\Delta_0$  beim Auswechseln der anionischen Liganden  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  durch die Dipolmoleküle  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  oder des Moleküls  $\text{H}_2\text{O}$  (größeres Dipolmoment) durch  $\text{NH}_3$  (kleineres Dipolmoment), was bei ausschließlichem Vorliegen elektrostatischer Wechselbeziehungen zwischen Komplexzentren und Liganden unverständlich ist. Tatsächlich lässt sich die spektrochemische Reihe der Liganden nur bei Vorliegen gewisser kovalenter Bindungsanteile im Rahmen der Ligandenfeld-Theorie deuten (vgl. S. 1613). Demgemäß bewirken Liganden wie  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{CCH}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , die – im Sinne der VB-Theorie – Rückbindungen vom Metall zum Liganden ( $\text{M} \rightleftharpoons \text{L}$ ) ausbilden können, eine stärkere Aufspaltung als Liganden wie  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ , bei denen dies nicht der Fall ist oder bei denen – wie bei  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{NH}_2^-$  – die zusätzliche Bindung umgekehrt vom Liganden zum Metall hin ( $\text{M} \leftarrow \text{L}$ ) erfolgt<sup>10</sup>.

**High- und low-spin Komplexe.** Je nachdem, ob die Energieaufspaltung  $\Delta_0 = 10\text{Dq}$  im oktaedrischen Ligandenfeld klein oder groß ist, entspricht die Einordnung der d-Elektronen in die fünf d-Orbitale (d-Elektronenkonfiguration, »Spinsystem«) der auf S. 1595 wiedergegebenen Weise (kleines  $\Delta_0$ ) oder weicht davon ab (großes  $\Delta_0$ ). Die Abweichungen können allerdings nur in den Fällen  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  und  $d^7$  auftreten, da bei  $d^1$ ,  $d^2$  und  $d^3$  (Besetzung der drei ersten d-Orbitale mit je einem Elektron) und bei  $d^8$ ,  $d^9$  und  $d^{10}$  (Elektronenpaarung in den drei letzten d-Orbitalen) die Orbitalbesetzung unabhängig vom Energieinhalt beider Orbitalgruppen in gleicher Weise erfolgen muss (vgl. Abb. 20.30, erste und letzte Spalte). In den Fällen  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  und

<sup>10</sup>  $\Delta_0$  ergibt sich nach C. K. Jørgensen näherungsweise als Produkt von Feldfaktoren  $g_M$  und  $f_L$  der Metallzentren M und Liganden L:  $\Delta_0 = g_M f_L$ . Will man  $\Delta_0$  in kJ erhalten dann beträgt:  $g_M = 96$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ), 104 ( $\text{Ni}^{2+}$ ), 120 ( $\text{Co}^{2+}$ ), 144 ( $\text{V}^{2+}$ ), 167 ( $\text{Fe}^{3+}$ ), 208 ( $\text{Cr}^{3+}$ ), 218 ( $\text{Co}^{3+}$ ), 239 ( $\text{Ru}^{2+}$ ), 294 ( $\text{Mo}^{3+}$ ), 323 ( $\text{Rh}^{3+}$ ), 283 ( $\text{Ir}^{3+}$ ), 431 ( $\text{Pt}^{4+}$ ) und  $f_L = 0.72$  ( $\text{Br}^-$ ), 0.73 ( $\text{SCN}^-$ ), 0.78 ( $\text{Cl}^-$ ), 0.83 ( $\text{N}_3^-$ ), 0.9 ( $\text{F}^-$ ), 0.99 ( $\text{ox}^{2-}$ ), 1.00 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.02 ( $\text{NCS}^-$ ), 1.15 ( $\text{NC}^-$ ), 1.25 ( $\text{NH}_3$ ), 1.7 ( $\text{CN}^-$ ).



kleine/große Aufspaltung ( $d^{2,3}$ )	kleine Aufspaltung HS ( $d^{4,5}$ )	große LS	kleine Aufspaltung HS ( $d^{6,7}$ )	große LS	kleine/große Aufspaltung ( $d^{8,9}$ )
<p><math>d^2</math></p>	<p><math>d^4</math></p>	<p><math>d^4</math></p>	<p><math>d^6</math></p>	<p><math>d^6</math></p>	<p><math>d^8</math></p>
<p><math>d^3</math></p>	<p><math>d^5</math></p>	<p><math>d^5</math></p>	<p><math>d^7</math></p>	<p><math>d^7</math></p>	<p><math>d^9</math></p>

**Abb. 20.30** Mögliche Konfigurationen von Metallzentren mit zwei bis neun d-Elektronen im oktaedrischen Ligandenfeld (HS = high-spin; LS = low-spin).

$d^7$  ist dagegen die Orbitalbesetzung nur bei kleinem  $\Delta_o$  die gleiche wie beim ligandenfreien Ion, bei großem  $\Delta_o$  aber davon verschieden, weil dann unter Spinpaarung zunächst die wesentlich energieärmeren  $t_{2g}$ - und erst anschließend die wesentlich energiereicheren  $e_g$ -Zustände besetzt werden (vgl. Abb. 20.30, zweite und dritte Spalte). Da die Spinpaarung Energie erfordert, erfolgt sie naturgemäß erst, wenn die Aufspaltungsenergie  $\Delta_o$  größer ist als die »Spinpaarungsenergie« (»Paarbildungsenergie«)  $P$ <sup>11</sup>. Wegen der beachtlichen Erhöhung von  $\Delta_o$  beim Ersatz eines Komplexzentrums durch das »schwerere Gruppenhomologe« treten oktaedrische Komplexe von Metallen der zweiten und dritten Übergangsperiode – anders als jene von Metallen der ersten Übergangsperiode – auch im schwachen Ligandenfeld praktisch ausschließlich in der low-spin-Form auf.

Die unterschiedliche d-Elektronenkonfiguration beeinflusst naturgemäß die magnetischen Eigenschaften der betreffenden Komplexe, da der Paramagnetismus von Verbindungen mit der Zahl ungepaarter Elektronen wächst (S. 1658). Bei schwacher energetischer Aufspaltung der d-Orbitale (größere Zahl ungepaarter Elektronen) erhält man daher Komplexe mit großem Elektronenspin (»high-spin-«Komplexe), bei starker energetischer Aufspaltung (Paarung ungepaarter

<sup>11</sup> Die Spinpaarungsenergie  $P$  besteht aus zwei Anteilen: (i) der natürlichen Abstoßung von zwei Elektronen im gleichen Orbital sowie (ii) dem Verlust an Elektronenaustauschenergie im Zuge der Elektronenpaarung (Grundlage der 1. Hund'schen Regel, S. 102). Typische Werte für  $P$  [kJ mol<sup>-1</sup>] sind für ligandenfreie Ionen etwa folgende (in komplexierten Ionen erniedrigt sich  $P$  infolge kovalenter ML-Bindungsanteile um 15–30 %):  $P = 281$  (Cr<sup>2+</sup>,  $d^4$ ), 335 (Mn<sup>3+</sup>,  $d^4$ ), 305 (Mn<sup>2+</sup>,  $d^5$ ), 359 (Fe<sup>3+</sup>,  $d^5$ ), 211 (Fe<sup>2+</sup>,  $d^6$ ), 251 (Co<sup>3+</sup>,  $d^6$ ), 269 (Co<sup>2+</sup>,  $d^7$ ). Evidenterweise wächst  $P$  für isoelektronische Ionen mit deren Ladung, während  $P$  innerhalb einer Reihe gleichgeladener Ionen (Cr<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> bzw. Mn<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>) bei  $d^5$ -Elektronenkonfiguration besonders groß ist (Grund für die auffallende Stabilität halbbesetzter d-Unterschalen).

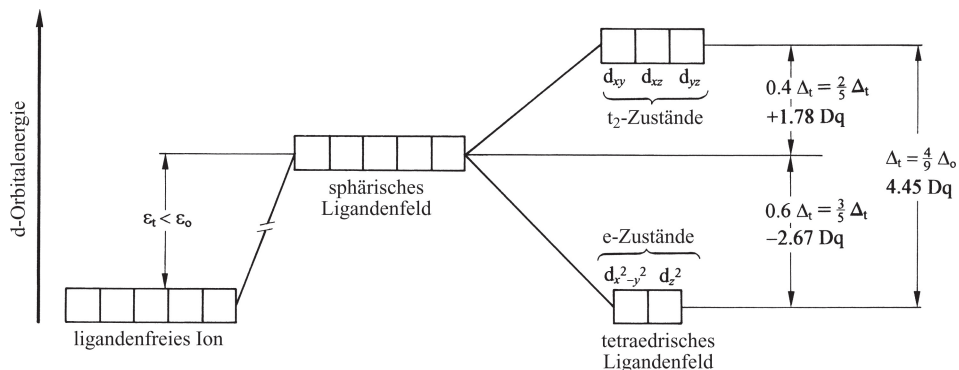
Elektronen) Komplexe mit kleinem Spin (»low-spin«-Komplexe). Hinsichtlich der Zahl ungepaarter Komplex-Elektronen und dem damit verbundenen Paramagnetismus der Komplexe kommen hierbei die Ligandenfeld-Theorie und die Valenzstruktur-Theorie (vgl. Tab. 20.8) insgesamt zu vergleichbaren Ergebnissen.

Liganden am Anfang der spektrochemischen Reihe (schwache Ligandenfelder) erzeugen high-spin-, Liganden am Ende der Reihe (starke Ligandenfelder) low-spin-Komplexe von Metallen der 1. Übergangsreihe. Hiernach bilden bei gegebenem Metall z. B. die Liganden »Halogeno«, »Hydroxo«, »Nitrito« und »Aqua« bevorzugt high-spin-, die Liganden »Carbonyl«, »Cyano«, »Nitro« und »Ammin« bevorzugt low-spin-Komplexe. Dabei erfolgt der Übergang vom high- zum low-spin-Komplex  $ML_6$  für Liganden innerhalb der spektrochemischen Ligandenreihe relativ früh (spät), wenn das Metallzentrum am Anfang (am Ende) der spektrochemischen Metallionenreihe steht. So bildet etwa das am Anfang der Reihe stehende »zweiwertige Mangan«  $Mn^{2+}$  (fünf d-Elektronen) in der Regel high-spin-Komplexe, weil seine Ionenladung von 2+ keine starken Ligandenfelder erzeugt (kleines  $\Delta_o$ ) und seine Elektronenkonfiguration (halbbesetzte d-Unterschale) unter allen möglichen Elektronenbesetzungen die größte Spinpaarungsenergie (großes  $P^{18}$ ) bedingt. Nur Liganden wie  $CN^-$  mit den stärksten Feldern führen hier zu low-spin-Komplexen. Das mit  $Mn^{2+}$  isoelektronische »dreiwertige Eisen«  $Fe^{3+}$  (fünf d-Elektronen) widerstrebt einer Spinpaarung noch stärker als  $Mn^{2+}$ , doch begünstigt die höhere Ionenladung von 3+ die Erzeugung stärkerer Ligandenfelder in solchem Maße, dass auch Liganden wie  $NH_3$  mit mittleren Feldern zur Bildung von low-spin-Komplexen führen können ( $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  liegt im Unterschied zu  $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$  noch in der high-spin-Form vor). Beim Übergang von  $Fe^{3+}$  zum benachbarten und gleichgeladenen »dreiwertigen Cobalt«  $Co^{3+}$  (sechs d-Elektronen) wächst die Tendenz zur Bildung von low-spin-Komplexen wegen der stark verminderten Spinpaarungsenergie nochmals so drastisch an, dass umgekehrt high-spin-Komplexe zur Ausnahme werden und nur bei Liganden wie  $F^-$  mit sehr schwachem Feld entstehen ( $[Co(H_2O)_6]^{3+}$  liegt im Unterschied zu  $[CoF_6]^{3-}$  bzw.  $[Co(H_2O)_3F_3]$  noch in der low-spin-Form vor). Da der Wechsel von  $Co^{3+}$  zum elektronenreicheren »zweiwertigen Cobalt«  $Co^{2+}$  (sieben d-Elektronen) sowohl mit einer Erhöhung der Spinpaarungsenergie als auch einer Minderung der Tendenz zur Erzeugung starker Ligandenfelder (kleinere Ionenladung) verbunden ist, bildet  $Co^{2+}$  wiederum bevorzugt high-spin-Komplexe.

### Tetraedrisches und kubisches Ligandenfeld

Auch im tetraedrischen Ligandenfeld tritt wie im oktaedrischen eine Aufspaltung der fünf energiegleichen d-Orbitale in zwei energieverchiedene Gruppen von d-Orbitalen auf, doch sind hier wegen der sich in diesem Fall tetraedrisch (zwischen den Koordinatenachsen) nähernden Liganden die  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale ( $t_2$ -Zustände<sup>9</sup> gemäß Abb. 20.31 energiereicher als die  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$ -Orbitale ( $e$ -Zustände<sup>9</sup>). Auch ist natürlich der Energiebetrag  $\epsilon - d$ , h. die beim Überführen eines ligandenfreien Ions in ein kugelsymmetrisches Ligandenfeld aufzubringende Elektronenabstoßungsenergie – im tetraedrischen Feld von nur 4 Liganden kleiner als im oktaedrischen Feld von 6 Liganden ( $\epsilon_t < \epsilon_o$ ).

Da die d-Orbitalenergieaufspaltung  $\Delta_t$ <sup>9</sup> bei Gleichheit von Komplexzentren und Liganden im tetraedrischen Ligandenfeld weniger als halb so groß ist wie die im oktaedrischen ( $\Delta_t = 4/9|\Delta_o| \cong 4.45Dq$ ), kennt man bis jetzt praktisch kein gesichertes Beispiel eines tetraedrischen low-spin  $d^3$ -,  $d^4$ -,  $d^5$ - und  $d^6$ -Komplexes (nur bei  $d^3$ -,  $d^4$ -,  $d^5$ -,  $d^6$ -Elektronenkonfiguration könnte die Orbitalbesetzung mit Elektronen bei großer Energieaufspaltung  $\Delta_t$  anders als im feldfreien Zustand sein; Ausnahmen sind etwa die tetraedrischen Low-spin Komplexe:  $d^6$ -NiBr(Norboryl)<sub>3</sub> und  $d^6$ -Co(Norboryl)<sub>4</sub>; bzgl. Norboryl vgl. Abb. 32.61g). Somit sind in der Regel nur high-spin-Komplexe (magnetisch-normale Komplexe) mit Tetraedersymmetrie zu berücksichtigen.



**Abb. 20.31** Aufspaltung der fünf energiegleichen d-Zustände eines Zentralatoms oder -ions in zwei energieveränderte d-Gruppen im tetraedrischen Ligandenfeld<sup>9</sup> ( $\Delta_o \cong 10Dq$ ; vgl. auch Abb. 20.27).

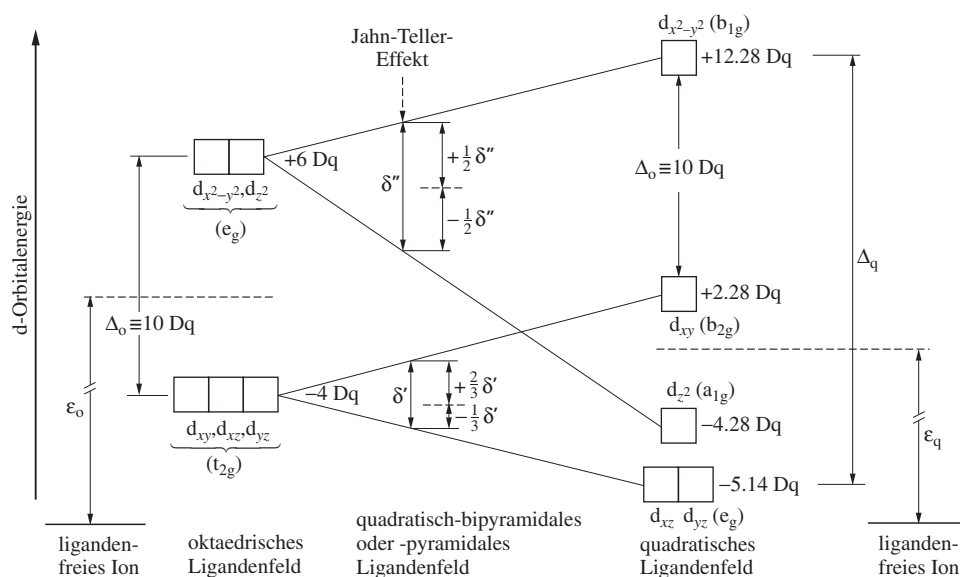
Ein kubisches Ligandenfeld führt zur gleichen d-Orbitalenergieaufspaltung wie ein tetraedrisches, nur ist  $\Delta_c$ <sup>9</sup> bei Gleichheit von Komplexzentrum und Liganden doppelt so groß wie im tetraedrischen Ligandenfeld ( $\Delta_c = 2\Delta_t = 8/9 |\Delta_o| \cong 8.90Dq$ ). Dies rührt daher, dass eine kubische Koordination (Besetzung aller 8 Ecken eines Würfels mit Liganden) durch Entfernen der Hälfte der Liganden in eine tetraedrische Koordination (Besetzung jeder übernächsten Ecke eines Würfels mit Liganden) übergeht.

### Quadratisches und quadratisch-bipyramidales Ligandenfeld

**Art der d-Orbitalenergieaufspaltung.** Entfernt man aus einem oktaedrischen Komplex  $ML_6$  zwei *trans*-ständige, auf der z-Achse lokalisierte Liganden, so gelangt man über quadratisch-bipyramidale Komplexe  $ML_6$  (Liganden an den Ecken eines tetragonal-verzerrten, d. h. gestreckten Oktaeders) schließlich zu quadratisch-planar gebauten Koordinationsverbindungen  $ML_4$ . In gleicher Richtung erniedrigt sich gemäß Abb. 20.32 der Energieschwerpunkt der d-Orbitale ( $\epsilon_q < \epsilon_o$ ; vgl. hierzu den Übergang vom Oktaeder zum Tetraeder), und es vergrößert sich die d-Orbital-Energieaufspaltung ( $\Delta_q > \Delta_o$ )<sup>9</sup>, wobei die beiden Gruppen von d-Orbitalen im oktaedrischen Ligandenfeld ( $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Zustände) jeweils zusätzlich in zwei Untergruppen aufspalten. Dies rührt daher, dass die elektrostatische Abstoßung für Elektronen in d-Orbitalen mit z-Komponente hinsichtlich der Liganden abnimmt, was eine Erniedrigung der Energie der  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale (nunmehr entartete  $e_g$ -Zustände) und – in besonderem Maße – des  $d_{z^2}$ -Orbitals ( $a_{1g}$ -Zustand) zur Folge hat, während die Abstoßung der Elektronen im  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ( $b_{1g}$ -Zustand) sowie  $d_{xy}$ -Orbital ( $b_{2g}$ -Zustand) hinsichtlich der Liganden und damit die Energie der betreffenden d-Elektronen anwächst, weil 4 Liganden im quadratischen Komplex  $ML_4$  dichter an das Metallzentrum heranrücken als 6 Liganden im oktaedrischen Komplex  $ML_6$  (M und L jeweils gleich). Das Aufspaltungsschema der d-Orbitale im quadratischen Ligandenfeld veranschaulicht die Abb. 20.32 (Kästchen, rechte Seite).

**Größe der d-Orbitalenergieaufspaltung.** Das Ausmaß der Energieaufspaltung  $\Delta_q$  hängt wiederum von Art und Ladung des Metallions sowie von der Natur der Liganden ab. Die relative Energieaufspaltung des  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{xy}$ -Orbitals ändert sich jedoch beim Übergang von oktaedrisch- zu quadratisch-gebauten Komplexen (M und L jeweils gleich) nicht ( $= 10Dq$ ). Dagegen ist die relative energetische Lage des  $d_{xz}$ -,  $d_{yz}$ - und insbesondere des  $d_{z^2}$ -Orbitals, das bei quadratischem Ligandenfeld energiereicher (Regelfall) oder -ärmer (z. B.  $PtCl_4^{2-}$ ) als die  $e_g$ -Orbitale sein kann, von der Art der Komplexliganden abhängig.

**High-, intermediate- und low-spin Komplexe.** Für Elektronenkonfigurationen  $d^2$  bis  $d^8$  quadratisch strukturierter Komplexe sind jeweils Elektronenanordnungen mit maximalem oder mi-



**Abb. 20.32** Energieaufspaltung der d-Zustände eines Zentralatoms oder -ions beim Übergang vom oktaedrischen zum quadratisch-planaren Ligandenfeld (Zwischenzustand: gestreckt quadratisch-bipyramidales bzw. -pyramidales Ligandenfeld). Energieschwerpunkte der d-Orbitale gestrichelt<sup>9</sup> (vgl. auch Abb. 20.29). Die Dq-Näherungsangaben beziehen sich auf Metalle der 1. Übergangsreihe ( $d_{z^2}$  kann auch energieärmer als  $d_{xz}, d_{yz}$  sein). Bezüglich des Jahn-Teller-Effekts vgl. S. 1608.

nimalem Gesamtspin (definitionsgemäß: high- oder low-spin Komplexe), für die Konfigurationen  $d^4$  bis  $d^6$  zusätzlich solche mit dazwischenliegendem Gesamtspin (intermediate-spin Komplexe) denkbar (vgl. hierzu Abb. 29.10). Entsprechendes gilt für quadratisch-bipyramidale Komplexe mit schwach koordinierten axialen Liganden. Da die Energieaufspaltung der Zustände  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{z^2}$  in der Regel kleiner als die Spinpaarungsenergie ist, werden im Falle beider Koordinationsgeometrien die Orbitale zunächst einzeln mit bis zu vier ungepaarten Elektronen gefüllt, weshalb bei  $d^2$ ,  $d^3$  bzw.  $d^4$  praktisch nur high-spin Komplexe aufgefunden wurden (Ausnahme: der quadratisch-planare, von zwei N- und zwei P-Ligatoren koordinierte low-spin  $d^4$ -Komplex  $[L_3RuN]$  ( $L_3^- = N(SiMe_2CH_2PrBu_2)_2^-$  mit keinem ungepaarten Elektron). Das fünfte d-Elektron kann dann unter Spinpaarung ein  $e_g$ -Orbital oder – ungepaart – das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, das sechste d-Elektron zusätzlich ein  $e_g$ -Orbital besetzen, sodass bei  $d^5$  bzw.  $d^6$  intermediate- und high-spin Komplexe mit vier und zwei bzw. fünf und drei ungepaarten Elektronen zu erwarten sind (noch kein Beispiel für einen low-spin Komplex mit einem bzw. keinem ungepaarten Elektron). Bei  $d^7$  bzw.  $d^8$  wurden bisher nur low-spin Komplexe mit quadratischem Ligandenfeld aufgefunden (ein bzw. kein ungepaartes Elektron), während man high-spin Komplexe (drei bzw. zwei ungepaarte Elektronen; intermediate-spin Komplexe entfallen hier) selbst unter günstigen Voraussetzungen nicht beobachtet, weil dann andere Ligandenanordnungen bevorzugt sind. Immerhin liegt low-spin  $d^8$ - $[Co^I(S_2C_2Tol)_2]$  bei Raumtemperatur mit dem entsprechenden, um  $0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  energiereicheren high-spin Komplex im Gleichgewicht. Bei  $d^1$ ,  $d^9$ ,  $d^{10}$  besteht jeweils nur eine Möglichkeit der Orbitalbesetzung.

Quadratisch-planare Komplexe werden insbesondere von Metallzentren mit  $d^8$ -Elektronenkonfiguration (Co/Rh/Ir(I), Ni/Pd/Pt(II), Cu/Ag/Au(III); S. 1574) gebildet. Beispiele sind etwa die Komplexe  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ,  $[PdCl_4]^{2-}$ ,  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $AuCl_4^-$ . In letzteren Fällen werden daher die zwei ungepaarten Elektronen der ligandenfeldfreien (paramagnetischen) Metallionen  $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Au^{3+}$  (vgl. S. 1591) bei Bildung der quadratischen (diamagnetischen) Komplexe gepaart im energieärmeren  $d_{xy}$ -Orbital aufgenommen, sodass das energiereichste  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital

frei bleibt (die übrigen sechs d-Elektronen der Metallionen befinden sich gepaart in den drei energieärmsten Orbitalen:  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{z^2}$ ).

Hinsichtlich des magnetischen Verhaltens von quadratisch- sowie tetraedrisch-gebauten  $d^8$ -Komplexen kommen somit die Valenzstruktur- und die Ligandenfeld-Theorie zu gleichen Ergebnissen, obwohl beide Theorien von völlig verschiedenen Voraussetzungen (kovalentes und elektrovalentes Bindungsmodell) ausgehen: Tetraedrische  $d^8$ -Komplexe sind paramagnetisch (zwei ungepaarte Elektronen), quadratische diamagnetisch (0 ungepaarte Elektronen), wobei die acht Elektronen bei quadratischer Koordination die Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{z^2}$  besetzen, und das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital in anderer Weise – als Teil einer  $dsp^2$ -Hybridisierung (VB-Theorie) oder als unbesetztes, auf die Liganden gerichtetes Orbital (LF-Theorie) – genutzt wird.

### Quadratisch-pyramidales sowie trigonal- oder pentagonal-bipyramidales Ligandenfeld

Oktaedrische Komplexe  $ML_6$  können durch Abspaltung eines Liganden unter Änderung der d-Orbitalenergieaufspaltung des Metallzentrums sowohl in quadratisch-pyramidal- oder trigonal-bipyramidal-gebaute Komplexe, durch Anlagerung eines Liganden u. a. in pentagonal-bipyramidale Komplexe übergehen (vgl. Abb. 20.33). Überführt man hierbei das Oktaeder durch Entfernung eines auf der z-Achse lokalisierten Liganden in eine quadratische Pyramide, so erniedrigt sich die Energie des Metall  $d_{z^2}$ -Orbitals beachtlich (Verminderung der Elektronen-Ligand-Abstoßung in Richtung der z-Achse; vgl. hierzu auch Abb. 20.32), wandelt man ihn durch Abspaltung eines in der xy-Ebene lokalisierten Liganden in eine trigonale Bipyramide um, so erniedrigt sich insbesondere die Energie des Metall- $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals (Verminderung der Elektronen-Ligand-Abstoßung innerhalb der xy-Ebene), während sich in beiden Fällen die Energien der verbleibenden vier Metall-d-Orbitale weniger drastisch ändern. Gemäß Abb. 20.33 sind bei  $d^5$ ,  $d^6$ -,  $d^7$ - und  $d^8$ -Elektronenkonfiguration des Metallzentrums high-spin- und low-spin-Komplexe – teils auch intermediate-spin Komplexe – zu erwarten; sie konnten experimentell realisiert werden. Überführt man andererseits ein Oktaeder durch Anlagerung eines Liganden in der xy-Ligandenebene in eine pentagonale Bipyramide, so verändert (erhöht) sich erwartungsgemäß die Energie des Metall- $d_{xy}$ -Orbitals stärker (Erhöhung der Elektronen-Ligand-Abstoßung innerhalb der xy-Ebene). Wie der Abb. 20.33 entnommen werden kann, bedingen trigonal- und pentagonal-bipyramidale Ligandenfelder eine Aufspaltung der d-Orbitale in d-Orbitalgruppen, die sich hinsichtlich ihrer Art gleichen und hinsichtlich ihrer energetischen Lage unterscheiden. Die relative energetische Lage der einzelnen d-Orbitale hängt – bis auf den Energieabstand des  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{xy}$ -Orbitals bei quadratisch-pyramidalem Ligandenfeld (=  $10 Dq$ ) – im Falle der diskutierten Ligandenanordnungen von der Art der Komplexpartner ab (vgl. hierzu Legende von Abb. 20.33). Die Gesamtenergieaufspaltung der d-Orbitale ändert sich gemäß Abb. 20.33 beim Übergang vom oktaedrischen zum trigonal- bzw. pentagonal-bipyramidalen Ligandenfeld nur unerheblich und beträgt mithin ca.  $10 Dq$ . Der Übergang zum quadratisch-pyramidalen Ligandenfeld ist demgegenüber mit einer Vergrößerung der Energieaufspaltung verbunden.

## 2.2.2 Ligandenfeldstabilisierungsenergie. Stabilität und Struktur der Komplexe

### Allgemeines

Nach dem auf S. 1594 Besprochenen ist der Energieinhalt jedes äußeren d-Elektrons eines Metallzentrums im kugelsymmetrischen Ligandenfeld um den Wert  $\epsilon$  gegenüber der d-Elektronenenergie des entsprechenden ligandenfreien Metallatoms oder -ions erhöht. Beim Übergang zu einem nicht-kugelsymmetrischen Ligandenfeld ist dieser Betrag wegen der d-Orbitalenergieaufspaltung (S. 1596) für einzelne d-Elektronen teils kleiner, teils größer als  $\epsilon$  (vgl. Abb. 20.29–20.33), was – nach Addition der Energiebeträge für die einzelnen d-Elektronen – insgesamt



**Tab. 20.9** Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) und Jahn-Teller-Effekt<sup>a</sup> für high-spin und low-spin Metall-Zentren in oktaedrischen und tetraedrischen Ligandenfeldern ( $\Delta_o \equiv 10Dq$ )

$d^n$	Oktaedrisches Ligandenfeld <sup>a</sup>		Tetraedrisches Ligandenfeld <sup>a</sup>		
	Konf. <sup>b</sup> schwaches Feld	LFSE $\Delta_o$ starkes Feld	Konf. <sup>b</sup> schwaches Feld	LFSE $\Delta_t$ starkes Feld <sup>c</sup>	
$d^0$	(0)	0 Dq	(0)	0 Dq	
$d^1$	<u><math>t_{2g}^1</math></u> (1)	-4 Dq	<u><math>e^1</math></u> (1)	-2.67 Dq	
$d^2$	<u><math>t_{2g}^2</math></u> (2)	-8 Dq	<u><math>e^2</math></u> (2)	-5.34 Dq	
$d^3$	<u><math>t_{2g}^3</math></u> (3)	-12 Dq	<u><math>e^2 t_2^1</math></u> (3)	-3.56 Dq	<u><math>e^3</math></u> (1) -8.01 Dq + P
$d^4$	<u><math>t_{2g}^3 e_g^1</math></u> (4)	-6 Dq	<u><math>t_{2g}^4</math></u> (2)	-1.78 Dq	<u><math>e^4</math></u> (0) -10.68 Dq + 2P
$d^5$	<u><math>t_{2g}^3 e_g^2</math></u> (5)	0 Dq	<u><math>t_{2g}^5</math></u> (1)	0 Dq	<u><math>e^4 t_2^1</math></u> (1) -8.90 Dq + 2P
$d^6$	<u><math>t_{2g}^4 e_g^2</math></u> (4)	-4 Dq	<u><math>t_{2g}^6</math></u> (0)	-2.67 Dq	<u><math>e^4 t_2^2</math></u> (2) -7.12 Dq + 2P
$d^7$	<u><math>t_{2g}^5 e_g^2</math></u> (3)	-8 Dq	<u><math>t_{2g}^6 e_g^1</math></u> (1)	-18 Dq + P	<u><math>e^4 t_2^3</math></u> (3) -5.34 Dq
$d^8$	<u><math>t_{2g}^6 e_g^2</math></u> (2)	-12 Dq	<u><math>e^4 t_2^4</math></u> (2)	-3.56 Dq	
$d^9$	<u><math>t_{2g}^6 e_g^3</math></u> (1)	-6 Dq	<u><math>e^4 t_2^5</math></u> (1)	-1.78 Dq	
$d^{10}$	<u><math>t_{2g}^6 e_g^4</math></u> (0)	0 Dq	<u><math>e^4 t_2^6</math></u> (0)	0 Dq	

a Im Falle der unterstrichenen Elektronenkonfigurationen sind Jahn-Teller-Verzerrungen zu erwarten (Normaldruck = schwacher, Fettdruck = starker Jahn-Teller-Effekt).

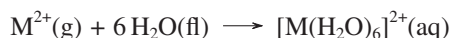
b In Klammern hinter der Elektronenkonfiguration (Konf.) die Anzahl ungepaarter Elektronen.

c Tetraedrische low-spin-Komplexe wurden bisher nicht aufgefunden.

rungsenergien liefert die Tab. 20.9. Unter gewissen Voraussetzungen (z. B. bei den in Tab. 20.9 unterstrichenen Elektronenkonfigurationen) kann bei Komplexzentren zusätzlich zur besprochenen Ligandenfeldstabilisierung noch eine »Jahn-Teller-Stabilisierung« wirksam werden, deren Ursache weiter unten (S. 1608) diskutiert werden soll. Der Beitrag der »Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie« zur LFSE ist aber prozentual klein (fett ausgeführte Konfigurationen in Tab. 20.9) bis vernachlässigbar klein. Nachfolgend sollen die Auswirkungen der LFSE auf die Stabilität und die Struktur der Komplexe besprochen werden.

## LFSE und Komplexstabilität

Trägt man die im Zuge des Prozesses



(Überführung gasförmiger Ionen  $M^{2+}$  in high-spin-Aquakomplexe) im Falle zweiwertiger Metalle der ersten Übergangsreihe (einschließlich  $Ca^{2+}$ ) freigesetzten Hydratationsenthalpien  $\Delta H_{Hydr}$  (S. 593) in Abhängigkeit von der Anzahl der Metall-d-Elektronen auf, so ergibt sich der in Abb. 20.34 dargestellte, doppelhöckerige Kurvenverlauf. Läge keine LFSE vor, so sollten die Hydratationsenthalpien der  $M^{2+}$ -Ionen mit wachsender d-Elektronenzahl wegen der in gleicher Richtung abnehmenden Ionenradien (wachsenden Kernladung) näherungsweise auf einer ansteigenden Geraden liegen (gestrichelt in Abb. 20.34). Dies ist für  $\Delta H_{Hydr}$  der Ionen  $Ca^{2+}(d^0)$ ,  $Mn^{2+}(high-spin-d^5)$  und  $Zn^{2+}(d^{10})$ , für die man keine LFSE erwartet, in der Tat der Fall, während  $\Delta H_{Hydr}$  der übrigen, LFSE-liefernden Ionen oberhalb dieser Geraden liegen. Entsprechend den aus Tab. 20.10 hervorgehenden Stabilisierungsenergien für high-spin-Metallzentren im oktaedrischen Ligandenfeld ist die Erhöhung der Hydratationsenthalpie im Falle von  $V^{2+}(d^3)$  und  $Ni^{2+}(d^8)$  besonders groß. Nach Abzug der zu erwartenden, nur einen kleineren Teil (ca. 5–10 %; vgl. S. 1603) der gesamten Hydratationsenergie ausmachenden LFSE liegen die auf diese Weise korrigierten Werte von  $\Delta H_{Hydr}$  (offene Kreise in Abb. 20.34) in recht guter Näherung auf der gestrichelten Geraden. Dieser Sachverhalt spricht für die Gültigkeit der ligandenfeldtheoretischen Vorstellungen.

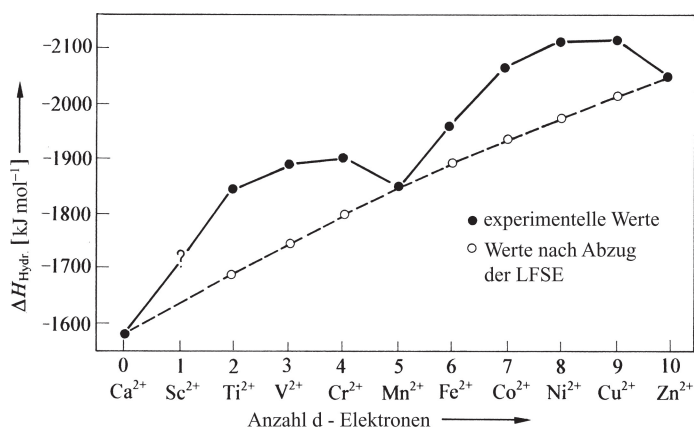


Abb. 20.34 Hydratationsenthalpien zweiwertiger Metallionen der 1. Übergangsreihe (einschließlich  $\text{Ca}^{2+}$ ).

In analoger Weise wie die Hydratationsenthalpien nehmen die Stabilitätskonstanten (S. 1563) von Komplexen der zweiwertigen (high-spin) Ionen  $\text{Mn}^{2+}$  bis  $\text{Zn}^{2+}$  mit sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Liganden wie folgt zu oder ab:  $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ . Hiermit findet die auf S. 1566 vorgestellte Irving-Williams-Reihe ihre Erklärung. Höckerige Kurvenzüge wie die in Abb. 20.34 wiedergegebenen findet man auch für die Gitterenergien (S. 131) der Halogenide  $\text{MX}_2$  von zweiwertigen (high-spin) Metallen der 1. Übergangsperiode (einschließlich  $\text{CaX}_2$ ). Die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Gitterenergien (letztere sollten auf einer ansteigenden Geraden liegen) gehen wieder auf die LFSE zurück; sie wurden zum Teil umgekehrt zur Bestimmung von  $\Delta_0 = 10\text{Dq}$  genutzt.

Die Ligandenfeldstabilisierungsenergien vermögen nicht nur Komplex-Stabilitäten und -Labilitäten zu erklären (vgl. S. 1602, 1629), sondern sie beeinflussen – neben anderen Faktoren (z. B. Entropieeffekte, S. 1569) – wesentlich die Redoxstabilitäten der Komplexe. So wächst etwa die Reduktionskraft oktaedrischer high-spin-Komplexe des zweiwertigen Cobalts (sieben d-Elektronen; Übergang zu oktaedrischen low-spin-Komplexen des dreiwertigen Cobalts mit sechs d-Elektronen) mit wachsender Stärke des durch die 6 Liganden L erzeugten Feldes (z. B.  $E^\circ = +1.84, +0.10$  bzw.  $-0.83$  V für  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$  bzw.  $\text{CN}^-$ ). Ursache hierfür ist u. a. der mit zunehmender d-Orbitalenergieaufspaltung in zunehmend starken oktaedrischen Ligandenfeldern wachsende Gewinn an LFSE beim Übergang von high-spin- $\text{Co}^{\text{II}}$  ( $-8\text{Dq}$  laut Tab. 20.10) zu low-spin- $\text{Co}^{\text{III}}$  ( $-24\text{Dq}$ ); die aufzuwendende Energie  $P^{11}$  für eine Spinpaarung beim Übergang high-spin- $d^7 \rightarrow$  low-spin- $d^6$  ist von der Stärke des Ligandenfeldes weniger abhängig und in jedem Redoxfalle vergleichbar groß.

### LFSE und Komplexstruktur

**Oktaedrische/tetraedrische Komplexe.** Die relative Stabilität der oktaedrischen und tetraedrischen Koordination wird durch Faktoren wie die elektrostatische Anziehung zwischen den Komplexzentren und Liganden sowie die elektrostatische und sterische Abstoßung innerhalb der Ligandensphäre beeinflusst (vgl. S. 1594). Große, hochgeladene Metallionen und kleine, niedrig geladene Liganden führen zu einer Stabilisierung der oktaedrischen Koordination (das Umgekehrte gilt für die tetraedrische Koordination). Vielfach sind jedoch die Stabilitäten beider Koordinationsarten von vergleichbarer Größenordnung, sodass auch ein kleiner Effekt wie die LFSE die Präferenz eines Metallions für die oktaedrische oder tetraedrische Ligandenanordnung mitbestimmt. Wie der Tab. 20.10 entnommen werden kann, in welcher u. a. die Differenzen der LFSE für das oktaedrische und tetraedrische Ligandenfeld (Oktaederplatzstabilisierungsenergien, »OPSE«) wiedergegeben sind, begünstigt die Ligandenfeldstabilisierung eine oktaedrische



**Tab. 20.10** Unterschiede der Ligandenfeldstabilisierungsenergie  $\Delta$  LFSE von oktaedrischen und tetraedrischen, von quadratischen und tetraedrischen sowie von quadratischen und oktaedrischen Komplexen in schwachen und starken Ligandenfeldern

Struktur- änderung		Spin- übergang		d <sup>0</sup>	d <sup>1</sup>	d <sup>2</sup>	d <sup>3</sup>	$\Delta$ LFSE [Dq-Einheiten] <sup>a,b,c</sup>				d <sup>8</sup>	d <sup>9</sup>	d <sup>10</sup>	
								d <sup>4</sup>	d <sup>5</sup>	d <sup>6</sup>	d <sup>7</sup>				
Tetra- eder	Okta- eder	high	→ high	0	-1.3	-2.8	-8.5	-4.2	0	-1.3	-2.7		-8.5	-4.2	0
		high	→ low <sup>c</sup>					-14.2	-20.0	-21.3	-12.7				
Tetra- eder	Qua- drat	high	→ high	0	-2.5	-4.9	-11.3	-10.5	0	-2.5	-4.9	-11.0		-10.5	0
		high	→ low <sup>c</sup>						-17.4	-19.9	-21.5	-21.0			
Okta- eder	Qua- drat	high	→ high	0	-1.1	-2.3	-2.6	-6.3	0	-1.1	-2.3	-2.6		-4.5	0
		low	→ low <sup>c</sup>					+3.7	+2.6	+1.4	-8.8	-12.6			

a Zur Berechnung der Werte vgl. Dq-Angaben in Tab. 20.9 und Abb. 20.32; für weitere  $\Delta$  LFSE-Werte vgl. Tab. 20.14, S. 1629.

b  $\Delta$  LFSE (Tetraeder  $\rightarrow$  Oktaeder) = OPSE (Oktaederplatzstabilisierungsenergie). Vgl. Anm.<sup>12</sup>.

c Im Falle der Übergänge high-spin  $\rightarrow$  low-spin und low-spin  $\rightarrow$  low-spin sind noch Spinpaarungsenergien P zu berücksichtigen<sup>11</sup>, z. B. für den Wechsel Tetraeder  $\rightarrow$  Oktaeder:  $+P$  bei d<sup>4</sup> und d<sup>7</sup>,  $+2P$  bei d<sup>5</sup> und d<sup>6</sup>.

Koordination der Metallionen im Falle jeder Elektronenkonfiguration – mit Ausnahme von d<sup>0</sup>, high-spin-d<sup>5</sup>, d<sup>10</sup> (OPSE = 0) – mehr oder weniger stark<sup>12</sup>.

Gibt man zwei- oder dreiwertigen high-spin-Metallen der 1. Übergangsperiode die Möglichkeit, in Cl<sup>-</sup>-haltigen Salzschnmelzen Lücken mit oktaedrischer oder tetraedrischer Cl<sup>-</sup>-Begrenzung frei zu wählen, so bevorzugt das Ion Cr<sup>3+</sup> (drei d-Elektronen) aufgrund seiner hohen, dreifachen Ladung und zugleich hohen OPSE ausschließlich Oktaederplätze, während die ebenfalls dreiwertigen Ionen Ti<sup>3+</sup> und V<sup>3+</sup> (ein und zwei d-Elektronen) wegen ihrer geringeren OPSE und das Ion V<sup>2+</sup> (drei d-Elektronen, OPSE wie im Falle von Cr<sup>3+</sup> hoch) wegen der geringeren Ionenladung sowohl oktaedrische als auch tetraedrische Lücken besetzen. Die Ionen Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> (fünf, sechs, sieben d-Elektronen) bevorzugen schließlich aufgrund ihrer niedrigen, zweifachen Ladung und kleinen OPSE ausschließlich Tetraederplätze. Aus gleichem Grunde sind von letzteren Ionen viele tetraedrische Komplexe mit größeren anionischen Liganden bekannt, während Cr<sup>3+</sup> in der Regel oktaedrische Komplexe bildet. Entsprechendes gilt – und zwar wegen der sehr hohen OPSE in verstärktem Maße – für low-spin-Komplexe des Ions Co<sup>3+</sup> (sechs d-Elektronen).

Im Sinne der Ausführungen auf S. 1357 bestehen Spinelle MM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aus einer kubisch-dichtesten Packung von O<sup>2-</sup>-Ionen, in welcher die zwei- und dreiwertigen Metallionen (high-spin bis auf Co<sup>3+</sup>) wahlweise Lücken mit oktaedrischer oder tetraedrischer O<sup>2-</sup>-Begrenzung besetzen können. Der energieärmste Zustand liegt dann vor, wenn die Metallionen die Hälfte der Oktaeder- und ein Achtel der Tetraederplätze einnehmen, wobei normalerweise – wie z. B. im Falle von MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – die niedriger geladenen Ionen M<sup>2+</sup> die tetraedrische und die höher geladenen Ionen M<sup>3+</sup> die oktaedrische O<sup>2-</sup>-Koordination bevorzugen (»normale Spinelle« M<sup>II</sup>(M<sup>III</sup>M<sup>III</sup>)O<sub>4</sub>). In bestimmten Fällen kann jedoch eine hohe OPSE der zweiwertigen Metallionen bei vergleichsweise niedriger OPSE der dreiwertigen Ionen zu einem Austausch der Hälfte der oktaedrisch koordinierten M<sup>3+</sup>- gegen M<sup>2+</sup>-Ionen führen (»inverse Spinelle« M<sup>III</sup>(M<sup>II</sup>M<sup>III</sup>)O<sub>4</sub>, z. B. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = Fe<sup>III</sup>(Ni<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>)O<sub>4</sub> und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = Fe<sup>III</sup>(Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>)O<sub>4</sub>; keine OPSE für high-spin Fe<sup>3+</sup>(d<sup>5</sup>), hohe bzw. bescheidenere OPSE für high-spin-Ni<sup>2+</sup>(d<sup>8</sup>) und high-spin-Fe<sup>2+</sup>(d<sup>6</sup>) von ca. -95 bzw. -16 kJ mol<sup>-1</sup>; vgl. Tab. 20.10, Anm. c). Spinelle mit hoher OPSE der dreiwertigen Ionen liegen andererseits in der Normalstruktur vor (z. B. M<sup>II</sup>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; OPSE für

<sup>12</sup> OPSE [kJ mol<sup>-1</sup>] für [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>: M = Ti<sup>3+</sup>(d<sup>1</sup>): -32; V<sup>3+</sup>(d<sup>2</sup>): -55; V<sup>2+</sup>(d<sup>3</sup>): -132; Cr<sup>3+</sup>(d<sup>3</sup>): -195; Cr<sup>2+</sup>(d<sup>4</sup>): -71; Mn<sup>3+</sup>(d<sup>4</sup>): -106; Mn<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>(d<sup>5</sup>): 0; Fe<sup>2+</sup>(d<sup>6</sup>): -16; Co<sup>3+</sup>(low-spin-d<sup>6</sup>): -81; Co<sup>2+</sup>(d<sup>7</sup>): -9; Ni<sup>2+</sup>(d<sup>8</sup>): -95; Cu<sup>2+</sup>(d<sup>9</sup>): -65; Zn<sup>2+</sup>(d<sup>10</sup>): 0.

high-spin  $\text{Cr}^{3+}(\text{d}^3)$ , high-spin- $\text{Mn}^{3+}(\text{d}^4)$  und low-spin- $\text{Co}^{3+}(\text{d}^6)$  ca.  $-195$ ,  $-106$ ,  $-81 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; vgl. Tab. 20.9, Anm. c).

Innerhalb einer Übergangsperiode sollte der Ionenradius gleichgeladener Metalle zunehmender Ordnungszahl bei ausschließlicher Wirkung der (wachsenden) Kernladung stetig abnehmen. Die Besetzung von  $e_g$ -Zuständen, die direkt auf die oktaedrisch ausgerichteten Liganden gerichtet sind, mit Elektronen kann eine gleichgroße Abstoßung aller Liganden, d. h. ein »Aufblähen« des Ligandenoktaeders bewirken, wogegen die Besetzung von  $t_{2g}$ -Zuständen, die zwischen die Liganden weisen, mit Elektronen umgekehrt dessen »Schrumpfung« zur Folge haben. Trägt man demgemäß die  $M^{2+}$ -Radien von Metallen der ersten Übergangsperiode einschließlich Calcium gegen die d-Elektronenzahl auf (mittlere Radien bei Ionen mit Jahn-Teller-Verzerrung, vgl. S. 1608), so liegen zwar die Radien von  $\text{Ca}^{2+}(\text{d}^0; 1.14 \text{ \AA})$ , high-spin- $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5; 0.97 \text{ \AA})$  und  $\text{Zn}^{2+}(\text{d}^{10}; 0.88 \text{ \AA})$  auf einer nach unten geneigten Kurve (vgl. Abb. 19.4, S. 1547; nicht eingezeichnet), die Radien der übrigen Ionen aber mehr oder weniger darunter. Die Abweichungen nehmen in Richtung  $\text{Sc}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$  zu, dann im high-spin-Fall in Richtung  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  zu/ab/zu (Besetzung der  $e_g$ -Orbitale mit 1, 2/der  $t_{2g}$ -Orbitale mit 4, 5, 6/der  $e_g$ -Orbitale mit 3, 4 Elektronen) und im low-spin-Fall in Richtung  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  zu/ab (Besetzung der  $t_{2g}$ -Orbitale mit 4, 5, 6/der  $e_g$ -Orbitale mit 1, 2, 3, 4 Elektronen; vgl. Abb. 20.30). Entsprechendes gilt für die Radien der dreiwertigen Übergangsmetalle (Abnahme der Radienabweichungen beim Übergang von high-spin- $\text{d}^3 \rightarrow \text{d}^4$ , high-spin- $\text{d}^8 \rightarrow \text{d}^9$ , low spin- $\text{d}^6 \rightarrow \text{d}^7$ ).

**Tetraedrische/quadratische Komplexe.** Weniger leicht als im Falle oktaedrischer und tetraedrischer Koordination lässt sich der LFSE-Unterschied im Falle der tetraedrischen und der – vom elektrostatischen Standpunkt energetisch benachteiligten – quadratischen Koordination abschätzen. Die – verglichen mit der Energieaufspaltung im tetraedrischen Ligandenfeld (Abb. 20.31) – hohe d-Orbitalenergieaufspaltung im quadratischen Ligandenfeld (Abb. 20.32) deutet allerdings auf die Möglichkeit einer ligandenfeldbedingten Stabilisierung beim Übergang vom tetraedrischen Ligandenfeld (high-spin) zum quadratischen (high-spin oder low-spin). Tatsächlich ist, wie aus Tab. 20.10 hervorgeht,  $\Delta\text{LFSE}$  (Tetraeder  $\rightarrow$  Quadrat; »Quadratplatzstabilisierungsenergie«) teils null ( $\text{d}^{0,10}$ , high-spin- $\text{d}^5$ ) bis klein ( $\text{d}^{1,2}$ , high-spin- $\text{d}^{6,7}$ ), teils mittel ( $\text{d}^{3,4,9}$ , high-spin- $\text{d}^8$ ) bis groß (low-spin- $\text{d}^{5,6,7,8}$ ). Als Folge hiervon sind z. B. high-spin-Komplexe des Typs  $[\text{MCl}_4]^{n-}$  mit  $M = \text{Ti}^{4+}(\text{d}^0)$ ,  $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5)$ ,  $\text{Fe}^{3+}(\text{d}^5)$ ,  $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$  und  $\text{Zn}^{2+}(\text{d}^{10})$  regulär tetraedrisch, solche mit  $M = \text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$  und  $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)$  in Richtung quadratischer Koordination verzerrt-tetraedrisch strukturiert ( $\text{CuCl}_4^{2-}$  kann bei geeigneten Gegenionen sogar regulär-quadratisch gebaut sein). Die low-spin-Komplexe  $[\text{MCl}_4]^{n-}$  mit  $M = \text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$  (jeweils  $\text{d}^8$ ) sowie z. B. die low-spin-Verbindungen  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$  mit  $M = \text{Co}^{2+}(\text{d}^7)$  und  $\text{Ni}^{2+}/\text{Pd}^{2+}/\text{Pt}^{2+}(\text{d}^8)$  haben quadratisch-planaren Bau (vgl. hierzu nachfolgenden Abschnitt).

**Oktaedrische/quadratische Komplexe.** Die oktaedrische Koordination ist aus elektrostatischen Gründen stabiler als die quadratische. Auch hinsichtlich der LFSE ist letztere nicht stark bevorzugt. Vergleichsweise günstig liegen die Verhältnisse nur im Falle der Bildung quadratischer low-spin-Komplexe aus vergleichbaren oktaedrischen low-spin-Komplexen, falls die Komplexzentren acht d-Elektronen aufweisen (vgl. Tab. 20.10). Dementsprechend sind von  $\text{Co}/\text{Rh}/\text{Ir}(\text{I})$ ,  $\text{Ni}/\text{Pd}/\text{Pt}(\text{II})$  und  $\text{Cu}/\text{Ag}/\text{Au}(\text{III})$  eine Reihe diamagnetischer, quadratisch-planar gebauter Komplexe  $\text{ML}_4$  bekannt (S. 1574), wobei die Tendenz zur Bildung der quadratischen Koordination innerhalb der Elementgruppen von oben nach unten (also mit wachsender d-Orbitalenergieaufspaltung) steigt. Demgemäß bildet  $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$  in Donorlösungsmitteln wie Pyridin oktaedrisch gebaute Komplex-Kationen  $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{D}_2]^{2+}$ , während die homologen Komplexe  $[\text{Pd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$  quadratisch strukturierte Kationen  $[\text{M}(\text{en})_2]^{2+}$  enthalten. Bereits durch gelindes Erhitzen lassen sich aber paramagnetische Salze des Typs  $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{D}_2]^{2+} 2\text{X}^-$  in diamagnetische Verbindungen  $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+} 2\text{X}^-$  (Lifschitz'sche Salze, S. 2034) umwandeln. Andererseits wächst die Tendenz der Elemente zur Bildung quadratisch-planarer  $\text{d}^8$ -Komple-

xe innerhalb einer Periode von links nach rechts. Low-spin- $d^8$ -Komplexe mit Fe/Ru/Os(0), Mn/Te/Re(-I), Cr/Mo/W(-II) sind deshalb nicht mehr quadratisch-planar, sondern weisen Fünffachkoordination auf.

Statt eines vollständigen Übergangs in einen quadratischen Komplex beobachtet man, wie weiter unten gezeigt wird, unter bestimmten Voraussetzungen (Jahn-Teller-Effekt) auch einen Übergang der oktaedrischen Koordination in eine quadratisch-bipyramidale (tetragonale) Koordination.

**Oktaedrische/pyramidale Komplexe.** Aufgrund der sich berechnenden Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie ist die quadratische Ligandenpyramide vergleichbar stabil ( $d^0$ , high-spin- $d^5$ ,  $d^{10}$ ), oder etwas stabiler als die trigonale Ligandenbipyramide (vgl. Abb. 20.33). Rein elektrostatische Energiebetrachtungen führen zum entgegengesetzten Ergebnis. Bezüglich  $\Delta LFSE$  (Oktaeder  $\rightarrow$  quadratische Pyramide bzw. pentagonale Bipyramide) vgl. Tab. 20.14.

### Jahn-Teller-Effekt und Komplexverzerrungen

Der von H. A. Jahn und E. Teller im Jahre 1937 entdeckte und interpretierte, als »Jahn-Teller-Effekt« bezeichnete Effekt lässt sich dann beobachten, wenn die weiter oben besprochene Ligandenfeldaufspaltung der fünf d-Orbitale wie im Falle oktaedrischer oder tetraedrischer Ligandenfelder zu Gruppen von d-Zuständen führt, die entartet sind (vgl. Abb. 20.29, Abb. 20.31), und wenn darüber hinaus eine dieser Gruppen mit Elektronen weder halb noch ganz besetzt ist. Das Jahn-Teller-Theorem lautet exakt: »Jedes nicht-lineare Molekülsystem ist in einem entarteten elektronischen Zustand instabil und spaltet den entarteten Zustand durch Erniedrigung der Symmetrie energetisch auf.«

Als Beispiel sei ein high-spin-Metallzentrum mit vier d-Elektronen betrachtet ( $t_{2g}^3 e_g^1$ -Elektronenkonfiguration, vgl. Abb. 20.30). Das vierte d-Elektron kann hier wahlweise das  $d_{x^2-y^2}$  oder das energiegleiche  $d_{z^2}$ -Orbital besetzen. In ersterem Falle werden durch das betreffende Elektron die in der xy-Ebene angeordneten vier Liganden, in letzterem Falle die beiden auf der z-Achse lokalisierten Liganden abgestoßen. Es kommt zu einer quadratisch-bipyramidalen Verzerrung des Ligandenoktaeders in Richtung eines gestauchten oder gestreckten Ligandenoktaeders. Bei Oktaederstauchung werden die mit der x- und y-Achse verknüpften Orbitale  $d_{xy}$  und  $d_{x^2-y^2}$  energieärmer, die mit der z-Achse verbundenen Orbitale  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{z^2}$  energiereicher, bei Oktaederstreckung liegen die Verhältnisse entgegengesetzt (letzteren Fall veranschaulicht die Abb. 20.32 im mittleren Teil). Die Besetzung des energetisch abgesenkten  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals (gestauchtes Oktaeder) bzw.  $d_{z^2}$ -Orbitals (gestrecktes Oktaeder)  $t_{2g}^3$ -elektronenkonfigurierter Metallzentren mit einem vierten Elektron führt insgesamt zu einem Energiegewinn. Man bezeichnet diesen mit der Verzerrung oktaedrischer oder anderer Ligandenfelder verbundenen (nicht sehr großen) Gewinn an d-Elektronenenergie als Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie.

Das Ergebnis des Jahn-Teller-Effekts lässt sich etwa im Falle gestreckt-oktaedrischer Ligandenfelder auch wie folgt veranschaulichen: Bewegt man die beiden auf der z-Achse lokalisierten Liganden eines oktaedrischen Komplexes in Achsenrichtung vom Komplexzentrum weg, so spalten die entarteten  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Zustände im Sinne der Abb. 20.32 (Mitte) um  $\delta'$ - bzw.  $\delta''$ -Energieeinheiten auf. Und zwar wird hinsichtlich des Energieschwerpunktes der  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Zustände sowohl das  $d_{xz}$ - wie das  $d_{yz}$ -Orbital energetisch um den Betrag  $\frac{1}{3}\delta'$  abgesenkt, das  $d_{xy}$ -Orbital um  $\frac{2}{3}\delta'$  angehoben, während sich die Energie des  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals hinsichtlich des Schwerpunktes der  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$ -Orbitale um  $\frac{1}{2}\delta''$  erhöht, die Energie des  $d_{z^2}$ -Orbitals um  $\frac{1}{2}\delta''$  erniedrigt (die Energieschwerpunkte der  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Zustände sinken gemäß Abb. 20.32 ihrerseits im Zuge der Oktaederstreckung ab). Damit führt der Übergang vom regulären zum gestreckten Oktaederfeld für  $d^1$ - und  $d^2$ -Metallzentren ( $d_{xz}^1$ - bzw.  $d_{xz}^1 d_{yz}^1$ -Elektronenkonfiguration) zu einer Jahn-Teller-Stabilisierung um  $-\frac{1}{3}\delta'$  bzw.  $-\frac{2}{3}\delta'$ , für  $d^3$ -Metallzentren ( $d_{xz}^1 d_{yz}^1 d_{xy}^1$ -Elektronenkonfiguration) aber zu keiner derartigen Stabilisierung. In analoger Weise ergibt sich für  $d^4$ -high-spin- bzw.  $d^4$ - oder  $d^5$ -low-spin-Komplexe ( $d_{xz}^1 d_{yz}^1 d_{xy}^1 d_{z^2}^2$ - bzw.  $d_{xz}^2 d_{yz}^1 d_{xy}^1$ - bzw.  $d_{xz}^2 d_{yz}^2 d_{xy}^1$ -Elektronenkon-

figuration) eine Stabilisierung von  $-\frac{1}{2}\delta''$  bzw.  $-\frac{1}{3}\delta'$  bzw.  $-\frac{1}{3}\delta'$ , während  $d^5$ -high-spin- oder  $d^6$ -low-spin-Komplexe keine derartige Stabilisierungsenergie erbringen usw.

Tatsächlich bleiben die Jahn-Teller-Aufspaltungen  $\delta'$  und  $\delta''$  sehr klein, da der Jahn-Teller-Energiegewinn im Zuge der quadratisch-bipyramidalen Oktaederverzerrung durch den Energieverlust der elektrostatischen Anziehung zwischen Metallzentren und Liganden in gleicher Richtung schon nach geringfügiger Auslenkung kompensiert wird. Strukturelle Auswirkungen des Jahn-Teller-Effekts sind nur bei oktaedrischen – nicht jedoch tetraedrischen – Ligandenfeldern zu erwarten, und dann höchstens bei Besetzung der  $e_g$ -Zustände, nicht der  $t_{2g}$ -Zustände mit Elektronen ( $\delta'' > \delta'$ ).

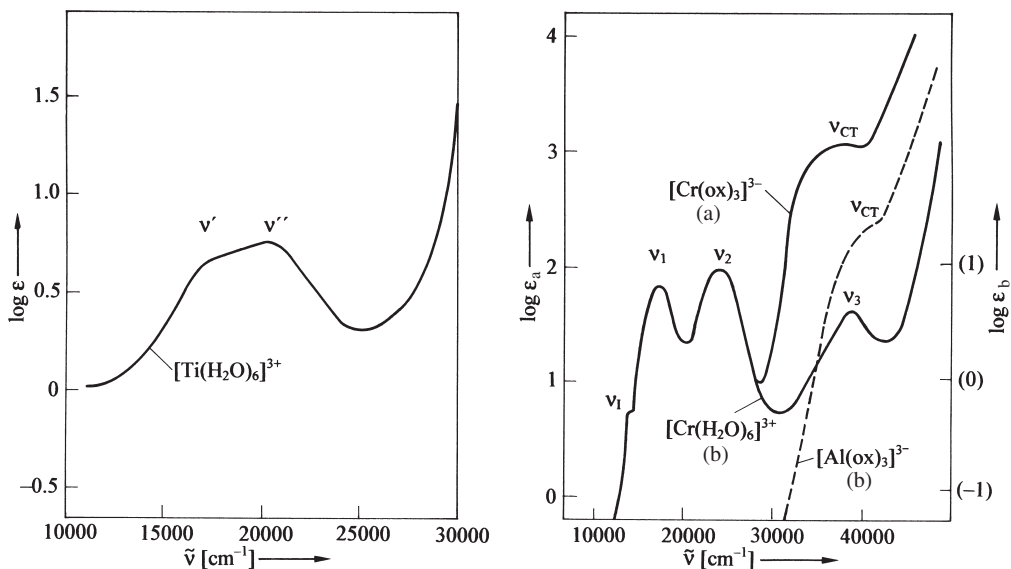
Eine Zusammenstellung der Elektronenkonfigurationen, für die bei oktaedrischen und tetraedrischen Ligandenfeldern Jahn-Teller-Stabilisierungen denkbar oder ausgeschlossen sind, gibt die Tab. 20.9 wieder. Allerdings lässt sich weder eine Aussage über die Richtung der Verzerrungen (Bildung gestauchter oder gestreckter Oktaeder), noch über deren absolute Größe machen. Beobachtet werden Jahn-Teller-Verzerrungen bei Komplexen im Grundzustand bei high-spin- $d^4$ , low-spin- $d^7$ - und insbesondere  $d^9$ -Metallzentren. So weisen etwa Komplexe mit der Koordinationszahl 6 des zweiwertigen Kupfers  $\text{Cu}^{2+}$  (neun d-Elektronen) teils einen gestreckt-oktaedrischen (z. B.  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_2)_6^{4-}$  mit bestimmten Gegenionen), teils einen gestaucht-oktaedrischen (z. B.  $\text{Cu}(\text{NO}_2)_6^{4-}$  mit bestimmten Gegenionen) oder einen zwischen gestreckt- und gestaucht-oktaedrisch fluktuierenden Bau auf (z. B.  $\text{Cu}(\text{py}')_6^{2+}$  mit  $\text{py}' = \text{Pyridinioxid}$ ). In entsprechender Weise kennt man einige sechszählige high-spin-Komplexe des zweiwertigen Chroms  $\text{Cr}^{2+}$  und dreiwertigen Mangans  $\text{Mn}^{3+}$  (jeweils vier d-Elektronen) mit quadratisch-bipyramidaler Ligandensphäre, wogegen zweiwertiges Cobalt  $\text{Co}^{2+}$  (sieben d-Elektronen) in der Regel keine low-spin-Komplexe bildet (vgl. S. 1599), welche für einen Jahn-Teller-Effekt Voraussetzung wären (der Cyanid-Komplex enthält zwar low-spin- $\text{Co}^{2+}$ , hat aber die Zusammensetzung  $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ ).

## 2.2.3 Energieaufspaltung von Termen im Ligandenfeld. Optisches Verhalten der Komplexe

### Farbe von Komplexen

Neben Struktur, Stabilität und Magnetismus stellt die Farbe eine besonders auffallende Eigenschaft der Komplexe dar (vgl. Tab. 20.1). Sie beruht darauf, dass die Verbindungen der Nebengruppenelemente anders als die überwiegend farblosen (im nicht-sichtbaren ultravioletten Bereich absorbierenden) Verbindungen der Hauptgruppenelemente vielfach sichtbares Licht zu absorbieren vermögen. Die absorbierte Lichtenergie dient, wie auf S. 1596 bereits angedeutet wurde, (i) zur Überführung eines d-Elektrons des Koordinationszentrums vom energieärmeren in einen energiereicheren d-Zustand ( $d \rightarrow d$ -Übergang); die  $f \rightarrow f$ -Übergänge der Lanthanoid- bzw. Actinoid-Komplexe liegen wegen der geringeren energetischen Aufspaltung der f-Zustände im Ligandenfeld – anders als die »sichtbaren«  $d \rightarrow d$ -Übergänge im »nicht-sichtbaren« infraroten Bereich, (ii) zur Überführung eines Elektrons vom Komplexzentrum zum Liganden bzw. vom Liganden zum Zentralmetall ( $\text{Charge-Transfer-CT}$ -Übergang), (iii) zur Überführung eines Ligandenelektrons in einen energiereichen Ligandenzustand ( $\text{Innerligand-Übergang}$ ).

Beispielsweise beruht die violette Farbe des Ions  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , in welchem die d-Orbitale von »dreiwertigem Titan«  $\text{Ti}^{3+}(d^1)$  durch das oktaedrische Ligandenfeld in energieärmere  $t_{2g}$ - und energiereichere  $e_g$ -Zustände aufgespalten sind (S. 1596), auf dem Übergang des d-Elektrons vom  $t_{2g}$ - in den  $e_g$ -Zustand. Dass im UV-Spektrum (Abb. 20.35) tatsächlich zwei Banden,  $\nu'$  und  $\nu''$ , im sichtbaren Bereich erscheinen (eine Bande ist nur als Schulter angedeutet), ist eine Folge des Jahn-Teller-Effekts (S. 1608), der eine geringfügige energetische Aufspaltung des  $e_g$ -Zustands bedingt (Abb. 20.32), sodass das d-Elektron aus dem Grundzustand nach Lichtabsorption entweder in das  $d_{z^2}$ - oder das hiervon energieverschiedene  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital übergehen kann.



**Abb. 20.35** UV-Spektren von  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ( $v'$ ,  $v''$ ),  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  ( $v_1$ ,  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_{\text{CT}}$ ; Index I von Interkombination, S. 1612) und  $[\text{Al}(\text{ox})_3]^{3-}$  ( $v_{\text{CT}}$ , gestrichelte Linie) in wässriger Lösung ( $\log \epsilon$  ohne Klammern).

Zu mehreren Absorptionsbanden führt auch die Lichtabsorption bei oktaedrischen Komplexen der violetten Ionen  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  und  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  (Abb. 20.35); sie gehen auf  $d \rightarrow d$ -Elektronenübergänge »dreiwertigen Chroms«  $\text{Cr}^{3+}(d^3)$  zwischen dem  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Zustand sowie – gegebenenfalls – auf CT-Absorptionen zurück.

Die Zuordnung der Absorptionsbanden zu  $d \rightarrow d$ -Übergängen (»Zentralionenbanden«), zu CT-Übergängen (»Charge-Transfer-Banden«) oder zu – hier nicht diskutierten – Innerligand-Übergängen (»Ligandenbanden«) lässt sich über den Wellenzahlenbereich und über die Intensitäten der Banden treffen:  $d \rightarrow d$ -Übergänge beobachtet man in der Regel als sehr schwache bis mittel schwache Absorptionen ( $\log \epsilon = 0\text{--}3$ ) im längerwelligen Spektralbereich ( $\nu_{\text{max}} = 10000\text{--}40000\text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 1000\text{--}250\text{ nm}$ ), CT-Übergänge als mittel bis sehr intensive Banden ( $\log \epsilon = 3\text{--}5$ ) im kürzerwelligen Teil des Spektrums ( $\nu_{\text{max}} = > 30000\text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}} < 350\text{ nm}$ ). Zum Beispiel erscheinen in den Absorptionsspektren von  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  und  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  (Abb. 20.35) jeweils vier sehr schwache bis schwache, auf  $d \rightarrow d$ -Übergänge zurückgehende Banden  $v_1$ ,  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  unter denen  $v_1$  nur als Schulter erscheint und  $v_3$  im Falle von  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  nicht beobachtbar ist, weil die Absorption von einer intensiven CT-Bande verdeckt wird (in  $[\text{Al}(\text{ox})_3]^{3-}$  fehlen  $d$ -Elektronen und demgemäß auch die Absorptionsbanden  $v_1$ ,  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ , während die auf einem Elektronenübergang vom Liganden zum Komplexzentrum beruhende CT-Bande erwartungsgemäß erscheint).

Die unterschiedlichen molaren Extinktionen der Absorptionsbanden beruhen darauf, dass der Elektronenübergang zwischen zwei Zuständen unter bestimmten, in Auswahlregeln wie den folgenden zum Ausdruck gebrachten Zusammenhängen mehr oder weniger stark eingeschränkt ist:

(i) In Komplexen mit einem Symmetriezentrum sind nur Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Parität erlaubt und mithin alle  $d \rightarrow d$ -Übergänge verboten (»Regel von Laporte«, »Paritätsverbot«)<sup>13</sup>. Tatsächlich wird das Laporte-Verbot bei Komplexen mit Inversionszentren

<sup>13</sup> Ein durch eine Wellenfunktion  $\psi$  charakterisierter Zustand hat die Parität  $g$  (von gerade) bzw.  $u$  (von ungerade), wenn Funktionswerte an den Stellen  $x, y, z$  und  $-x, -y, -z$  gleich bzw. entgegengesetzt sind:  $\psi(x, y, z) = +\psi(-x, -y, -z)$  bzw.  $-\psi(-x, -y, -z)$ . Die  $s$ - und  $d$ -Orbitale zählen zu ersterem, die  $p$ - und  $f$ -Orbitale zu letzterem Typ (vgl. Abb. 10.22).

(z. B. oktaedrische Koordinationsverbindungen) wegen interelektronischer Wechselbeziehungen und Ligandenbewegungen (Komplexschwingungen) durchbrochen, doch bleiben die Intensitäten der  $d \rightarrow d$ -Übergänge klein und unterscheiden sich damit von den hohen Intensitäten der ohne Einschränkung erlaubten CT-Übergänge bzw. auch von den mittleren Intensitäten der  $d \rightarrow d$ -Übergänge bei Komplexen ohne Inversionszentrum (z. B. tetraedrische Koordinationsverbindungen).

(ii) Jeder Übergang, bei dem sich der Gesamtspin der Komplexe ändert, ist verboten (»Interkombinationsverbot«). Dementsprechend sind bei den high-spin-Komplexen von  $d^5$ -Ionen alle denkbaren  $d \rightarrow d$ -Übergänge verboten, da solche Übergänge zu einer Spinpaarung führen müssten (vgl. Abb. 20.30, S. 1597). Die  $d \rightarrow d$ -Übergänge von oktaedrisch koordiniertem »zweiwertigem Mangan«  $Mn^{2+}$  ( $d^5$ ) oder »dreiwertigem Eisen«  $Fe^{3+}$  ( $d^5$ ) im high-spin-Zustand, für welche sowohl das Paritäts- als auch das strengere Interkombinationsverbot gilt, führen demgemäß zu äußerst schwachen Zentralionenbanden; die betreffenden Komplexe erscheinen – falls CT- oder Innerligandenbanden fehlen – fast farblos.

## $d \rightarrow d$ -Übergänge

**Allgemeines.** Den bisherigen, mehr »qualitativen« Betrachtungen von Struktur, Stabilität, Magnetismus und Farbe der Komplexe im Rahmen der Ligandenfeld-Theorie lag das Einelektronen-Modell (S. 98) zugrunde. Es gilt streng genommen nur im Falle sehr starker, real nie erreichbarer Ligandenfelder, für welche eine quantenmechanische Wechselbeziehung zwischen den einzelnen  $d$ -Elektronen verschwindet. Eine »quantitative« Deutung der Zentralionenbanden von Komplexen kann jedoch nur über ein Mehrelektronen-Modell (S. 103) erfolgen und erfordert eine Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselbeziehungen. Man kann hierzu entweder von den – durch das Ligandenfeld hervorgerufenen – »Einzelelektronen- $d$ -Zuständen« ausgehen (vgl. Abb. 20.29–20.33) und nachträglich Spin- und Bahnwechselwirkungen der  $d$ -Elektronen berücksichtigen (»Methode des starken Feldes«), oder man kann – was letztendlich zum gleichen Ergebnis führt – zunächst Spin- und Bahnwechselwirkungen der  $d$ -Elektronen einschalten und mithin von Mehrelektronenzuständen (»Termen«, vgl. S. 103) der Übergangsmetallkomplexzentren ausgehen und anschließend die Energieaufspaltung der Terme im Ligandenfeld studieren (»Methode des schwachen Feldes«). Letzteres Vorgehen sei nachfolgend anhand oktaedrisch- und tetraedrisch-strukturierter Komplexe erläutert.

**Art der Termenaufspaltung im Ligandenfeld und Zahl der  $d \rightarrow d$ -Übergänge.** Ein oktaedrisches Ligandenfeld, welches eine  $d$ -Orbital-Energieaufspaltung in  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Zustände bedingt (Abb. 20.29), ermöglicht im Falle von  $d^1$ -Komplexzentren zwei Einelektronenzustände mit den Konfigurationen  $t_{2g}^1 e_g^0$  (energieärmer) und  $t_{2g}^0 e_g^1$  (energiereicher). Da bei Vorliegen nur eines  $d$ -Elektrons in der fünffach energieentarteten  $d$ -Nebenschale (fünf  $d$ -Orbitale) die  $d$ -Elektronenwechselwirkung naturgemäß entfällt, muss die Energieaufspaltung des fünffachbahnentarteten  $^2D$ -Terms, der als »Russell-Saunders-(RS-)Grundterm« den energieärmsten Zustand einer  $d^1$ -Konfiguration charakterisiert (vgl. Tab. 5.6), ebenfalls zu zwei Komponenten (»RS-Spaltermen«) führen, nämlich zu einem  $^2T_{2g}$ -Spalterm (=  $t_{2g}^1 e_g^0$ -Konfiguration) und einem  $^2E_g$ -Spalterm (=  $t_{2g}^0 e_g^1$ -Konfiguration). Anders als im Falle der fünf  $d$ -Orbitale bewirkt ein oktaedrisches Feld keine Energieaufspaltung der drei  $p$ -Orbitale ( $T_{1u}$ -Zustände im oktaedrischen Feld), während die sieben  $f$ -Orbitale im oktaedrischen Feld in einen nicht-entarteten  $A_{2u}$ -, einen dreifach-entarteten  $T_{2u}$ - und einen dreifach entarteten  $T_{1u}$ -Zustand aufspalten. Somit erwartet man bei oktaedrischen  $p^1$ -Komplexzentren nur einen, bei oktaedrischen  $f^1$ -Zentren aber drei Einelektronenzustände und demgemäß einen bzw. drei Mehrelektronen-Zustände ( $^2T_{2u}$ -Term bzw.  $^2A_{2u}$ -,  $^2T_{2u}$ -,  $^2T_{1u}$ -Spalterm). In Tab. 20.11 sind alle möglichen Aufspaltungen der Terme freier Atome und Ionen in Spaltermen zusammengestellt; sie gelten nicht nur für die Grundterme, sondern auch für entsprechende Terme angeregter Elektronenzustände von Atomen und Ionen; sie gelten zudem nicht nur für das Oktaederfeld, sondern auch für das Tetraederfeld.

**Tab. 20.11** Aufspaltung von Termen freier Atome oder Ionen (vgl. Tab. 5.6) im Oktaeder- oder Tetraederfeld.

Terme	S	P	D	F	G	H	I
Spalterme <sup>a</sup>	A <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	E + T <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> + T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> + E + T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>	E + T <sub>1</sub> + T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> + E + T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub> + T <sub>2</sub>

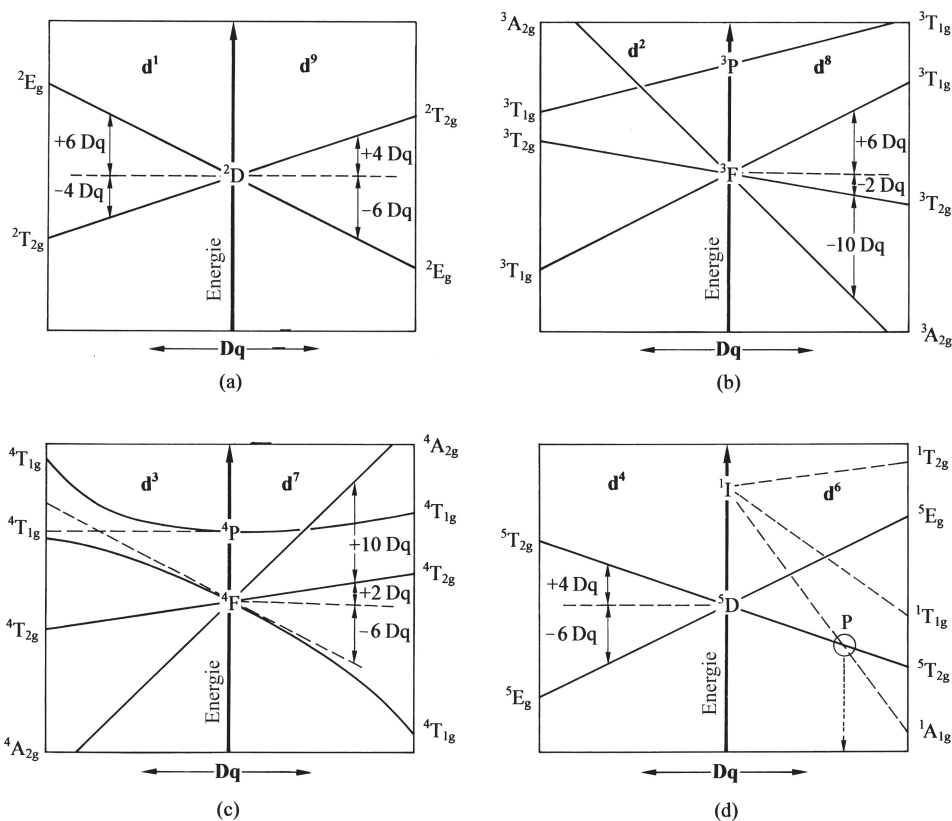
<sup>a</sup> Nicht nach energetischen Gesichtspunkten geordnet. Spalterme, die aus s<sup>n</sup>- bzw. d<sup>n</sup>- (aus p<sup>n</sup>- bzw. f<sup>n</sup>-) Konfigurationen hervorgehen, enthalten im Oktaederfeld zusätzlich den Index u (g).

Wegen des strengen Übergangsverbots zwischen Termen unterschiedlicher Multiplizität (vgl. Auswahlregeln) rühren die beobachtbaren Zentralionenbanden kleiner bis mittlerer Intensität meist von Übergängen zwischen multiplizitätsgleichen Spaltermen (»spinerlaubte Übergänge«). In Abb. 20.36a – d sind alle möglichen, durch ein oktaedrisches oder tetraedrisches Ligandenfeld bedingten Spalterme gleicher Multiplizität für die Elektronenkonfigurationen d<sup>1</sup>, d<sup>2</sup>, d<sup>3</sup>, d<sup>4</sup>, d<sup>6</sup>, d<sup>7</sup>, d<sup>8</sup> und d<sup>9</sup> wiedergegeben (ausgezogene Linien; vgl. Tab. 5.6). Ersichtlicherweise vertauscht sich die energetische Reihenfolge der aus dem Grundterm hervorgehenden Spalterme (i) bei gegebenem Oktaeder- bzw. Tetraederfeld als Folge des Übergangs von einer Konfiguration mit *n* äußeren d-Elektronen zu einer solchen mit *n* fehlenden d-Elektronen (»Lochmechanismus«) und (ii) bei gegebener d-Elektronenzahl als Folge des Übergangs vom oktaedrischen zum tetraedrischen Feld. Gemäß Abb. 20.36a – d erwartet man etwa im Falle oktaedrisch gebauter Komplexe einen »spinerlaubten« d→d-Übergang für Übergangsmetallionen M<sup>n+</sup> bei high-spin-d<sup>1</sup>/d<sup>4</sup>/d<sup>6</sup>/d<sup>9</sup>-Konfiguration und drei derartige Banden für Zentren bei high-spin-d<sup>2</sup>/d<sup>3</sup>/d<sup>7</sup>/d<sup>8</sup>-Konfiguration. Das Experiment bestätigt diese Vorhersage, wie etwa aus den UV-Spektren oktaedrischer Aqua-Komplexe [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>n+</sup> im sichtbaren Bereich hervorgeht (die in nachfolgender Zusammenstellung wiedergegebenen Absorptionsmaxima [cm<sup>-1</sup>] der d→d-Banden können aufgrund des Jahn-Teller-Effekts verbreitert oder aufgespalten sein):

Ti <sup>3+</sup> (d <sup>1</sup> ; violett)	Cr <sup>3+</sup> (d <sup>3</sup> ; violett)	Fe <sup>2+</sup> (d <sup>6</sup> ; blaugrün)	Ni <sup>2+</sup> (d <sup>8</sup> ; grün)
<sup>2</sup> T <sub>2g</sub> → <sup>2</sup> E <sub>g</sub> : 20 300	<sup>4</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> : 17 400	<sup>5</sup> T <sub>2g</sub> → <sup>5</sup> E <sub>g</sub> : 10 400	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>2g</sub> : 8500
V <sup>3+</sup> (d <sup>2</sup> ; grün)	→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> : 24 500	Co <sup>2+</sup> (d <sup>7</sup> ; rosa)	→ <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> : 13 800
<sup>3</sup> T <sub>1g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>2g</sub> : 17 200	→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> : 38 600	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> : 8700	→ <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> : 25 300
→ <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> : 25 600	Cr <sup>2+</sup> (d <sup>4</sup> ; himmelblau)	→ <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> : 16 000	Cu <sup>2+</sup> (d <sup>9</sup> ; hellblau)
→ <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> : 36 000	<sup>5</sup> E <sub>g</sub> → <sup>5</sup> T <sub>2g</sub> : 14 000	→ <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> : 19 400	<sup>2</sup> E <sub>g</sub> → <sup>2</sup> T <sub>2g</sub> : 12 500

Die auf Übergängen zwischen multiplizitätsverschiedenen Spaltermen beruhenden, sehr schwachen Absorptionen (»spinverbotene Übergänge«; »Interkombinationsbanden«) sind von den intensiveren spinerlaubten Absorptionen in der Regel mehr oder weniger verdeckt. Als Beispiele seien oktaedrische Komplexe des »dreiwertigen Chroms« betrachtet: Über dem <sup>4</sup>F-Grundterm von Cr<sup>3+</sup>(d<sup>3</sup>) liegt außer dem in Abb. 20.36c wiedergegebenen, nicht aufspaltbaren <sup>4</sup>P-noch ein <sup>2</sup>G-Term in energetischer Nähe. Aus ihm gehen im Oktaederfeld vier Spalterme hervor, und zwar – geordnet nach steigender Energie – <sup>2</sup>E<sub>g</sub>, <sup>2</sup>T<sub>1g</sub>, <sup>2</sup>T<sub>2g</sub>, <sup>2</sup>A<sub>1g</sub> (weitere, aus Tab. 5.6, S. 103 zu entnehmende Terme spielen aus energetischen Gründen für das sichtbare Spektrum der Cr<sup>3+</sup>-Komplexe keine Rolle). Die Interkombinationen ν<sub>1</sub>(<sup>4</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>2</sup>E<sub>g</sub> bzw. <sup>4</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>2</sup>T<sub>2g</sub>) lassen sich nunmehr gelegentlich als Schulter der spinerlaubten Bande ν<sub>1</sub>(<sup>4</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>) sowie als intensitätsschwache Bande zwischen den spinerlaubten Absorptionen ν<sub>1</sub>(<sup>4</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>) und ν<sub>2</sub>(<sup>4</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>) erkennen (vgl. Abb. 20.35). Sie sind vergleichsweise scharf und bilden im Falle des Rubins<sup>14</sup> die Grundlage des »Rubin-Lasers« (vgl. S. 195). Bei Komplexen mit

<sup>14</sup> Rubin besteht aus α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S. 1355), in welchem 1–8 % der in oktaedrischen Lücken einer hexagonal-dichtesten O<sup>2-</sup>-Packung eingelagerten Al<sup>3+</sup>-Ionen durch Cr<sup>3+</sup>-Ionen ersetzt sind. Er absorbiert gelbgrünes sowie violettes Licht (ν<sub>1</sub> um 18 000 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>2</sub> um 24 000 cm<sup>-1</sup>) und ist transparent für einen Teil des blauen Lichts und für das gesamte rote Licht (ν um 21 000 sowie < 14 000 cm<sup>-1</sup>), was die tiefrote Farbe des Rubins mit ihrem leichten Stich ins Purpurne bedingt. Darüber hinaus phosphoresziert Rubin im roten Bereich (verbotener Übergang <sup>2</sup>E<sub>g</sub> → <sup>4</sup>A<sub>1g</sub> bei ν = 14 200 cm<sup>-1</sup>; der <sup>2</sup>E<sub>g</sub>-Zustand wird ausgehend vom angeregten <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>-Zustand erreicht, der u. a. unter Abgabe von IR-Quanten in den <sup>2</sup>E<sub>g</sub>-Zustand wechselt).



**Abb. 20.36** Energieaufspaltung der Grundterme und multiplizitätsgleichen höheren Terme (Orgeldiagramme) für  $d^n$ -Elektronenkonfigurationen im Oktaederfeld (im Falle der  $d^5$ -Konfiguration existiert neben dem – nicht aufspaltbaren –  ${}^6S$ -Grundterm kein Term der Multiplizität sechs). Für das Tetraederfeld ist anstelle von  $d^n$  jeweils  $d^{10-n}$  zu setzen.

high-spin- $d^5$ -konfigurierten Zentren wie  $Mn^{2+}$  oder  $Fe^{3+}$ , für die keine spinerlaubten Übergänge existieren, sind naturgemäß die Interkombinationen als schwache Banden gut beobachtbar. Weder spinerlaubte noch -verbotene  $d \rightarrow d$ -Absorptionen beobachtet man trivialerweise bei Komplexen mit  $d^0$ - bzw.  $d^{10}$ -konfigurierten Zentren; derartige Koordinationsverbindungen erscheinen infolgedessen farblos, sofern sie nicht zu CT- oder Innerligand-Absorptionen Veranlassung geben.

**Größe der Termaufspaltungen und Lagen der  $d \rightarrow d$ -Übergänge.** Mit wachsender Stärke des Ligandenfeldes nimmt die Energieaufspaltung der Mehrelektronenzustände (Terme) ähnlich wie die der Eielektronenzustände zu, wobei die Aufspaltungen dem Energieschwerpunkt-Satz (S. 1595) gehorchen. Demgemäß sind die im oktaedrischen oder tetraedrischen Feld aus einem D-Term (5-fach bahnentartet) gemäß Tab. 20.11 hervorgehenden Spaltterme  $E$  (2-fach entartet) bzw.  $T_2$  (3-fach entartet) um  $6Dq$  bzw.  $4Dq$  hinsichtlich der Lage des D-Terms in entgegengesetzte Richtungen energetisch verschoben ( $6 \times 2 = 3 \times 4$ ). Andererseits wandern die aus einem F-Term (7-fach entartet) im Oktaeder- oder Tetraederfeld hervorgehenden Spaltterme  $A_2$  (nicht entartet) um  $12Dq$  sowie  $T_2$  (3-fach entartet) um  $2Dq$  energetisch in eine Richtung, der Spaltterm  $T_1$  (3-fach entartet) um  $6Dq$  in die andere Richtung ( $1 \times 12 + 3 \times 2 = 3 \times 6$ ). Die Abb. 20.36a–d geben diesen Sachverhalt für die Grundterme von  $dn$ -Elektronenkonfigurationen wieder (D im Falle von  $d^1, d^4, d^6, d^9$ ; F im Falle von  $d^2, d^3, d^7, d^8$ ; S im Falle von  $d^0, d^5, d^{10}$ ).



Tab. 20.12

	[CrF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> (grün)	[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> (violett)	[Cr(ox) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup> (rotviolett)	Rubin <sup>14</sup> (rot)	[Cr(en) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup> (gelb)	[Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> (gelb)
$\tilde{\nu}_1(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g})$	14 900	17 400	17 500	18 000	21 900	26 700 cm <sup>-1</sup>
$\tilde{\nu}_2(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g})$	22 700	24 500	23 900	24 600	28 500	32 200 cm <sup>-1</sup>
$\tilde{\nu}_3(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g})$	34 400	38 600	–	–	–	–

Somit lassen sich aus den Wellenzahlen der gefundenen und zugeordneten Absorptionsmaxima Dq-Werte berechnen.

Beispielsweise beobachtet man in Elektronenspektren von oktaedrischen Komplexen des »dreiwertigen Chroms« Cr<sup>3+</sup>(d<sup>3</sup>) drei spinerlaubte Zentralionenbanden  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  (s. oben), von denen die Bande  $\nu_3$  allerdings häufig durch eine intensivere CT-Absorption verdeckt ist (vgl. Abb. 20.35, Tab. 20.12).

Die Energie des Übergangs  $\nu_1$  entspricht nun nach Abb. 20.36c exakt 10 Dq. Sie nimmt erwartungsgemäß mit wachsender Ligandenfeldstärke – also für CrL<sub>6</sub><sup>3+/3-</sup> etwa in der Reihe L = F<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O ≈ ox, en, CN<sup>-</sup> – zu (vgl. elektrochemische Reihe, S. 1596). Demgemäß erscheinen Cr<sup>3+</sup>-Komplexe (und Entsprechendes gilt für Komplexe anderer Metallionen) mit Liganden wie CO, CN<sup>-</sup>, PR<sub>3</sub>, die ein sehr starkes Ligandenfeld erzeugen, mehr oder weniger farblos, falls sie keine CT-Absorptionen aufweisen. Beachtenswert ist ferner die Farbverschiebung von grün nach rot beim Übergang von »Chrom(III)-oxid« Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zum gleichstrukturierten »Rubin« Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 4 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>14</sup> Sie beruht darauf, dass die kleineren Al<sup>3+</sup>-Ionen in »Korund« Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie im Rubin eine O<sup>2-</sup>-Packung mit kleineren Oktaederlücken bedingen als die größeren Cr<sup>3+</sup>-Ionen in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sodass also der Übergang Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Rubin, d. h. der Wechsel von Cr<sup>3+</sup> in kleinere, oktaedrisch durch O<sup>2-</sup> begrenzte Lücken mit einer Verstärkung des Ligandenfeldes und – als Folge hiervon – mit einer Farbänderung verbunden ist<sup>15</sup>.

**Kreuzung von Spalttermen und Konsequenzen für d→d-Übergänge.** Vielfach überschneiden sich die aus Termaufspaltungen im Ligandenfeld hervorgehenden Spaltterme, was je nachdem, ob die sich kreuzenden Spaltterme gleiche oder ungleiche Bezeichnungen (Symmetrie) aufweisen, unterschiedliche Folgen haben kann:

(i) Spaltterme ungleicher Symmetrie können sich überschneiden. Als Beispiele sind in Abb. 20.36b–d »Kreuzungen« der Spaltterme eines höheren Terms (<sup>3</sup>P, <sup>4</sup>P, <sup>1</sup>I) mit dem energieärmsten Spaltterm des Grundterms (<sup>3</sup>F, <sup>4</sup>F, <sup>5</sup>D) wiedergegeben. Ersichtlicherweise bildet hierbei der <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>-Spaltterm des <sup>1</sup>I-Terms von d<sup>6</sup>-konfigurierten oktaedrischen Metallzentren, der mit wachsender Ligandenfeldstärke energetisch besonders stark abgesenkt wird, nach seiner Kreuzung mit dem Spaltterm <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> des Grundterms <sup>5</sup>D (Punkt P im Diagramm der Abb. 20.36d) den energieärmsten Zustand des Systems. Ganz im Sinne des auf S. 1597 im Rahmen des Einelektronenmodells Besprochenen führen somit d<sup>6</sup>-Konfigurationen zu einem Quintett-Grundzustand im schwächeren oktaedrischen Feld (high-spin-Zustand mit 4 ungepaarten Elektronen) und zu einem Singulett-Grundzustand im stärkeren oktaedrischen Feld (low-spin-Zustand mit keinem ungepaarten Elektron). In analoger Weise verwandeln starke Oktaederfelder den <sup>5</sup>E<sub>g</sub>-, <sup>6</sup>A<sub>1g</sub>- und <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>-Grundspaltterm der d<sup>4</sup>-, d<sup>5</sup>- und d<sup>7</sup>-Konfiguration in einen <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>-, <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> und <sup>2</sup>E<sub>g</sub>-Grundspaltterm kleinerer Multiplizität. Entspricht die Ligandenfeldstärke Dq der Liganden in d<sup>6</sup>-Komplexen etwa dem Wert, der sich für den Kreuzungspunkt P ergibt (Abb. 20.36d), so existieren diese

<sup>15</sup> Im Smaragd ersetzt Cr<sup>3+</sup> einen Teil der oktaedrisch von O<sup>2-</sup>-Ionen umgebenen Al<sup>3+</sup>-Ionen des Berylls Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>. Seine grüne Farbe beruht auf der Transparenz im blauen und grünen Bereich (Absorption im violetten sowie gelben und roten Bereich; Phosphoreszenz wie im Falle von Rubin<sup>14</sup> bei  $\tilde{\nu}(^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}) = 14\,200\text{ cm}^{-1}$ ). Die mit dem Übergang Rubin → Smaragd verbundene Farbänderung rot → grün beruht nicht auf einer Änderung des Cr<sup>3+</sup>/O<sup>2-</sup>-Abstandes, sondern auf einer Erhöhung des Kovalenzanteils der Bindung (s. unten).

Komplexe nebeneinander in der high- und low-spin Form («Cross over« Komplexe; z. B.  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{o-Phenanthrolin})_2(\text{NCS})_2]$ ).

Mit dem Wechsel der Multiplizität des Grundspalterms ändert sich zugleich die Zahl zu erwartender spinerlaubter  $d \rightarrow d$ -Übergänge, sodass umgekehrt aus der Zahl beobachtbarer Absorptionen auf den high- oder low-spin-Zustand von Komplexen geschlossen werden kann. Beispielsweise erwartet man laut Abb. 20.36d für oktaedrische Komplexe des »zweiwertigen Eisens«  $\text{Fe}^{2+}$  bzw. »dreiwertigen Cobalts«  $\text{Co}^{3+}$  (jeweils sechs d-Elektronen) im high-spin-Fall eine spinerlaubte Absorption im sichtbaren Bereich ( ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ ), im low-spin-Fall aber zwei derartige Absorptionen ( ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ ,  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ ). In der Tat erscheint in den Elektronenspektren von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  eine Bande, in jenen von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  zwei Banden, was die aus magnetischen Messungen geschlossene high- und low-spin-Zuordnung der Komplexe bestätigt (im Falle von  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  ist die Absorption aufgrund des Jahn-Teller-Effekts aufgespalten).

(ii) Spaltterme gleicher Symmetrie können sich nicht überschneiden («Kreuzungsverbot«). Denn die im Falle gleicher Symmetrie mögliche quantenmechanische Termwechselwirkung, die den oberen Term energetisch anhebt, den unteren Term absenkt, wird umso größer, je weiter sich die betreffenden Terme energetisch annähern. Beispielsweise müssten sich bei  $d^3$ -konfigurierten Metallzentren der aus dem  ${}^4\text{F}$ -Term im Oktaederfeld hervorgehende  ${}^4\text{T}_{1g}$ -Spaltterm mit dem  ${}^4\text{T}_{1g}$ -Spaltterm des  ${}^4\text{P}$ -Terms kreuzen (Abb. 20.36c, gestrichelte Linien). Tatsächlich gehen sich aber die Term aufspaltungen »aus dem Wege« (Abb. 20.36c, ausgezogene Linien), sodass die energetische Anhebung des aus dem  ${}^4\text{F}$ -Term im Oktaederfeld erzeugten  ${}^4\text{T}_{1g}$ -Spaltterms weniger als  $6\text{Dq}$  beträgt. Legt man infolgedessen der Energie  $\tilde{\nu}_2$  des Übergangs  $\nu_2({}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g})$  bei oktaedrischen  $\text{Cr}^{3+}$ -Komplexen den Wert  $18\text{Dq}$  zugrunde und berechnet die Energie  $\tilde{\nu}_2 = 1.8 \tilde{\nu}_1$  aus der Energie  $\tilde{\nu}_1$  des Übergangs  $\tilde{\nu}_1({}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g})$ , welche  $10\text{Dq}$  beträgt, so ergeben sich zu große Werte (z. B.  $\tilde{\nu}_2[\text{CrF}_6]^{3-} = 1.8 \times 14900 = 26820\text{cm}^{-1}$ ; gefunden  $22700\text{cm}^{-1}$ ).

**Berücksichtigung kovalenter Bindungsanteile.** Neben einer Berücksichtigung der durch das Kreuzungsverbot bedingten Abweichung der Energie von Spalttermen erfordert eine quantitative Auswertung der Spektren häufig noch Korrekturen, welche die Abnahme der d-Elektron-Elektron-Wechselwirkungen beim Übergang von freien zu komplexierten Metallionen erfassen oder – gleichbedeutend – welche berücksichtigen, dass Metall-Ligand-Bindungen neben elektrovalenten auch kovalente Anteile aufweisen, entsprechend einer gewissen Delokalisation der d-Elektronen in Richtung Liganden. Die interelektronischen Wechselwirkungen der d-Elektronen werden in den »freien Metallionen« durch die Racah-Parameter B und C («interelektronische Abstoßungsparameter») erfasst, welche ihrerseits aus den Spektren der freien Ionen erhältlich sind (B ca.  $1000\text{cm}^{-1}$ ;  $C \approx 4\text{B}$ ). Ihr Wert nimmt als Folge der d-Elektronendelokalisation beim Übergang zu den »ligandenkoordinierten Ionen« ab («nephelauxetischer Effekt»)<sup>16</sup>. Nach der Stärke des nephelauxetischen Effekts lassen sich Metallionen bzw. Liganden zu »nephelauxetischen Reihen« ordnen, z. B.  $\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Co}^{3+}$  bzw.  $\text{F}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{Cl}^- < \text{CN}^- < \text{Br}^- < \text{N}_3^- < \text{I}^-$ .

## CT-Übergänge

Die CT-Übergänge, die zu intensiven, mit ihren Maxima meist im nicht sichtbaren UV-Bereich liegenden Absorptionsbanden führen (man »sieht« nur den langwelligen Bandenabfall), lassen sich – in grober Näherung (vgl. S. 163) – als Elektronenübergänge zwischen Zentren und Liganden der Komplexe veranschaulichen. Je nachdem ob hierbei das Elektron vom Liganden zum Metallzentrum oder vom Metallzentrum zum Liganden überwechselt, spricht man bei den im Elektronenspektrum beobachtbaren Absorptionen von »Metallreduktions« oder »Metalloxydationsbanden«.

<sup>16</sup> nephele (griech.) = Nebel; auxesis (griech.) = Ausbreitung.

**Metallreduktionsbanden.** Die Lage der Metallreduktionsbanden hängt von der für den Elektronenwechselprozess  $e_{\text{Ligand}} \longrightarrow e_{\text{Metallzentrum}}$  aufzuwendenden Energie ab, wobei sich letztere in Richtung sinkender Ionisierungsenergie der Liganden und wachsender Elektronenaffinität der Metallzentren erniedrigt. So geben etwa »Halogenid«-Liganden in der Reihenfolge  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$  zunehmend leichter ein Elektron ab, d. h. sie lassen sich in gleicher Richtung zunehmend leichter oxidieren. Dies hat zur Folge, dass die beiden CT-Absorptionen der Komplexe  $[CrX(NH_3)_5]^{2+}$  ( $X = \text{Halogen}$ ) in Richtung  $X = F, Cl, Br, I$  zunehmend langwelliger erscheinen (32 000/42 000 für  $X = Cl$ ; 31 000/41 000 für  $X = Br$ ; 26 000/33 000  $cm^{-1}$  für  $X = I$ ). Leichter als die einfach-geladenen Halogenide vermögen die entsprechenden zweifach-geladenen Chalkogenide  $O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}$  ein Elektron abzugeben. Demgemäß erscheinen Übergangsmetall-»Oxide« im Unterschied zu entsprechenden Fluoriden vielfach bereits farbig. Als Beispiele seien das intensiv gelbe Chromat  $CrO_4^{2-}$  und violette Permanganat  $MnO_4^-$  genannt, welche  $d^0$ -konfigurierte Metallzentren enthalten, sodass die Farbe keinesfalls auf  $d \rightarrow d$ -Übergänge zurückgehen kann. In beiden Komplexen bietet zudem das hoch oxidierte und deshalb besonders leicht Elektronen-aufnehmende, also reduzierbare Metallzentrum eine ideale Voraussetzung für einen CT-Übergang. Das verglichen mit Oxid noch reduktionsfreudigere »Sulfid« bildet schließlich mit den meisten Übergangsmetallkationen farbenprächtige Verbindungen. Entsprechend der wachsenden Stabilität höherer Oxidationsstufen beim Wechsel von (späteren) Übergangsmetallen zu schwereren Gruppenhomologen beobachtet man bei vergleichbaren homologen Komplexen eine Verschiebung der CT-Absorptionen zu höheren Wellenzahlen (kleineren Wellenlängen) bei Ersatz eines Metallzentrums aus der 1. bzw. 2. Periode durch ein solches aus der 2. bzw. 3. Periode (»Farbabnahme«). Beispiele sind etwa die Komplexe  $MnO_4^-$  (violett),  $TcO_4^-$  (blassgelb),  $ReO_4^-$  (farblos).

Wegen der Intensität der CT-Absorptionen wurden Übergangsmetallverbindungen mit CT-Übergängen schon frühzeitig als rote bis gelbe Farbpigmente geschätzt. Beispiele bilden hierfür etwa die gelben bis roten Fe(III)-oxide ( $Fe^{3+}O^{2-} \longrightarrow Fe^{2+}O^-$ ; Ockerfarben der Böden, Venezianischrot  $Fe_2O_3$ ), die gelben bis roten »Metallsulfide« ( $M^{n+}S^{2-} \longrightarrow M^{(n-1)+}S^-$ ; Cadmiumgelb  $CdS$ , Zinnoberrot  $HgS$ , Auripigment  $As_2S_3$ ), das »Neapelgelb«  $Pb_3(SbO_4)_2$  ( $Sb^{5+}O^{2-} \longrightarrow Sb^{4+}O^-$ ), das »Chromgelb«  $PbCrO_4$  ( $Cr^{6+}O^{2-} \longrightarrow Cr^{5+}O^-$ ) (vgl. hierzu S. 1186). Darüber hinaus wird die Bildung farbiger Komplexe mit CT-Banden in der analytischen Chemie genutzt. Als Beispiele für derartige Farbreaktionen seien die Bildung von blutrotem »Eisenrhodanid« aus  $Fe^{3+}$  und  $SCN^-$  (S. 1953) sowie von orangefarbenen »Peroxytitanylsulfat« aus  $TiOSO_4$  und  $H_2O_2$  (S. 1801) genannt.

**Metalloxidationsbanden.** Elektronenwechselprozesse des Typs  $e_{\text{Metallzentrum}} \longrightarrow e_{\text{Ligand}}$  sind dann möglich, wenn Liganden wie  $CO, CN^-, NO, PR_3, AsR_3$ , Heteroaromaten (z. B. py, bi-py, phen) energetisch tiefliegende, elektronenunbesetzte  $\pi^*$ - oder d-Orbitale aufweisen, und die Metallzentren leicht oxidierbar sind. Bei polynuklearen Komplexen mit Metallzentren in verschiedenen Oxidationsstufen kann der durch Lichtenergieaufnahme hervorgerufene Elektronenübergang auch von Zentren kleinerer zu – anders koordinierten – Zentren höherer Oxidationsstufe erfolgen. Demgemäß zeigen viele Verbindungen bei Anwesenheit zweier Oxidationsstufen des gleichen Elements im Komplex intensive Farben. Als Beispiele seien genannt: blaues  $[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$  (»Berliner Blau«, S. 1951), rote »Mennige«  $[Pb^{II}_2Pb^{IV}O_2]$  (S. 1188), »Molybdän«- und »Wolframblau« (S. 1877), blaues »Cer(III,IV)-hydroxid«, »blauschwarzes« »Cäsiumantimon(III,V)-chlorid«, schwarzgrünes »Fe(II,III)-hydroxid«. Der Elektronenübergang erfolgt hier über die Liganden zwischen den Metallatomen (vgl. S. 1641).

## 2.3 Molekülorbital-Theorie der Komplexe

Valenzstruktur- und Ligandenfeld-Theorie sind lediglich spezielle Fälle der allgemeineren, von F. Hund und R. S. Mulliken um 1930 als Bindungsmodell für Moleküle entwickelten und etwas

später (1935) von J. H. van Vleck zur Erklärung des Bindungszustands von Komplexen genutzten Molekülorbital-(MO-)Theorie (»Theorie der Molekülzustände«). Im Rahmen dieser Theorie wird – im Sinne des auf S. 375 f. Besprochenen – angenommen, dass sich die Valenzelektronen der Koordinationsverbindungen im Felde der Atomrümpfe sowohl der Metallzentren als auch der Liganden bewegen.

VB- und LF-Theorie stellen – genau genommen – anschaulich vereinfachte, »leicht handhabbare« Abarten der MO-Theorie dar, aus der sie unter Überbewertung gewisser Gesichtspunkte und Vernachlässigung anderer Fakten hervorgehen. So behandelt die VB-Theorie im Wesentlichen nur die kovalenten Bindungsanteile der Komplexe im Grundzustand und untersucht die Folgen, die sich im Rahmen des gewählten (kovalenten) Bindungsmodells hinsichtlich Struktur, Stabilität und Magnetismus der Verbindungen ergeben (S. 1588). Dieses Vorgehen hat sich bei einer Reihe von Komplexen mit Liganden wie CO, CN<sup>-</sup>, CNR, NO, PR<sub>3</sub>, AsR<sub>3</sub>, π-C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> bewährt, kann aber bei Komplexen mit Liganden, die wie F<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> Koordinationsbindungen mit hohen elektrovalenten Anteilen ausbilden, zu falschen Eigenschaftsvorhersagen führen. Auch lässt sich naturgemäß das optische Verhalten der Komplexe nicht deuten (angeregte Zustände bleiben im Rahmen der einfachen VB-Theorie üblicherweise unberücksichtigt).

Die LF-Theorie stellt andererseits den elektrovalenten Anteil der Koordinationsbindungen in den Vordergrund und untersucht die elektrostatischen Wirkungen der als punktförmige Ladungen behandelten Liganden auf die Energie der d-Valenzelektronen von Komplexzentren (S. 1592). Dieses Vorgehen ermöglicht es, Fragen hinsichtlich Stabilität, Struktur, Magnetismus oder Farbe sehr vieler Komplexe – zumindest qualitativ – ohne großen Aufwand richtig zu beantworten. Tatsächlich spielen aber für Koordinationsverbindungen keineswegs nur Elektrovalenzanteile, sondern auch Kovalenzanteile vielfach eine erhebliche Rolle. Dies ergibt sich schon daraus, dass gerade der Ligand CO, der keine Ionenladung trägt und fast kein Dipolmoment aufweist, eine besonders starke, im Rahmen der LF-Theorie unerwartete Feldwirkung ausübt. Auch deuten die optischen Spektren (vgl. spektrochemische Reihe sowie Racah-Parameter, S. 1596, 1615) sowie ESR- und NMR-spektroskopische Studien in vielen Fällen auf eine Delokalisation der d-Elektronen des Koordinationszentrums über den gesamten Komplex. Demgemäß hat sich die LF-Theorie insbesondere im Falle von Komplexen mit stark gebundenen Liganden wie CO, CN<sup>-</sup>, CNR, NO, PR<sub>3</sub>, AsR<sub>3</sub>, π-C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> als weniger geeignet erwiesen.

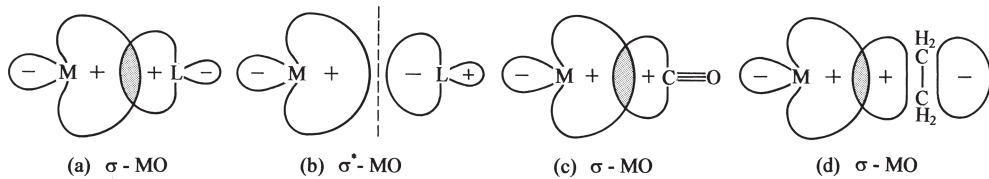
Die Molekülorbital-Theorie ermöglicht derzeit die umfassendste Deutung der Eigenschaften von Komplexen, und zwar ungeachtet dessen, ob die koordinativen Bindungen mehr kovalenter oder mehr elektrovalenter Natur sind. Dem Gewinn einer besseren Annäherung an die wahren Bindungsverhältnisse steht aber der Verlust an Anschaulichkeit und ein beträchtliches Anwachsen der – mit modernen Computern allerdings leicht lösbaren – Rechenprobleme entgegen. Mithilfe vereinfachender Annahmen kommt man, wie nachfolgend anhand oktaedrisch gebauter Komplexe und auf S. 1865 sowie S. 2081 anhand von Clustern mit Metall-Metall-Bindungen gezeigt sei, auch im Rahmen der MO-Theorie ohne allzu großen Aufwand zu ersten, qualitativen Aussagen über Eigenschaften von Komplexen.

### 2.3.1 Molekülorbitalschemata der Komplexe

#### Molekülorbitale der Komplexe

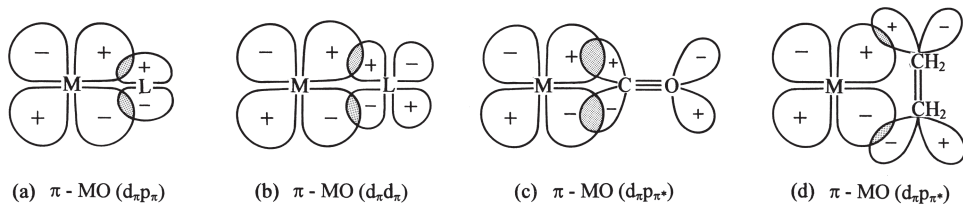
Ähnlich wie im Falle des mehratomigen Moleküls Wasser (S. 389) lassen sich die Molekülorbitale der aus vielen Atomen bestehenden Komplexe im Rahmen der LCAO-MO-Methode (S. 380) näherungsweise über eine lineare Kombination von Atomorbitalen herleiten. Zur Vereinfachung des Problems geht man allerdings nicht von den Orbitalen aller Atome der Komplexe aus, sondern man berücksichtigt nur die d- und nächst höhere s- sowie p-Valenzschale des Komplexzentrums (d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, d<sub>z<sup>2</sup></sub>, d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>, s-, p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub>-Orbitale; vgl. S. 362, 364, 365) und für jeden Liganden ein – das »freie« Elektronenpaar beherbergende – Orbital von σ-Symmetrie sowie – gegebenenfalls – weitere besetzte oder unbesetzte Ligandenorbitale von π-Symmetrie. Im Falle

oktaedrischer Komplexe führt dann die positive oder negative Überlappung der aus den Metallorbitalen des Typs  $s$  ( $A_{1g}$ -Zustand),  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  ( $T_{1u}$ -Zustände) sowie  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  ( $e_g$ -Zustände) hervorgehenden sechs  $d^2sp^3$ -Hybridorbitale (S. 394f) mit den Ligandenorbitalen von  $\sigma$ -Symmetrie (z. B.  $sp^3$ -,  $sp^2$ -,  $sp$ -Hybridorbitale im Falle von  $:\text{NH}_3$ ,  $:\text{NO}_2^-$ ,  $:\text{CO}$ ;  $\pi$ -Molekülorbital im Falle von  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) zu bindenden oder antibindenden  $\sigma$ -Molekülorbitalen, wie die Abb. 20.37a und b für eine einzige Metall-Ligand-Wechselbeziehung zum Ausdruck bringen (tatsächlich müssen bei oktaedrischen Komplexen alle sechs  $d^2sp^3$ -Hybridorbitale oder – gleichbedeutend – die  $a_{1g}$ -,  $t_{2u}$ - und  $e_g$ -Metallzustände mit den  $\sigma$ -Orbitalen der sechs Liganden in der weiter unten diskutierten Weise kombiniert werden). Die Abb. 20.37c und d veranschaulichen Beispiele bindender  $\sigma$ -Molekülorbitale einer koordinativen Metall-Carbonyl- bzw. Metall-Ethylen-Bindung.



**Abb. 20.37** Bindende  $\sigma$ -Molekülorbitale aus einem Metall-Hybridorbital und (a) einem Liganden- $sp^3$ -Hybridorbital, (c) einem Carbonyl- $sp$ -Hybridorbital, (d) einem Ethylen  $\pi$ -Molekülorbital sowie (b) antibindendes  $\sigma$ -Molekülorbital aus einem Metall- und Liganden-Hybridorbital.

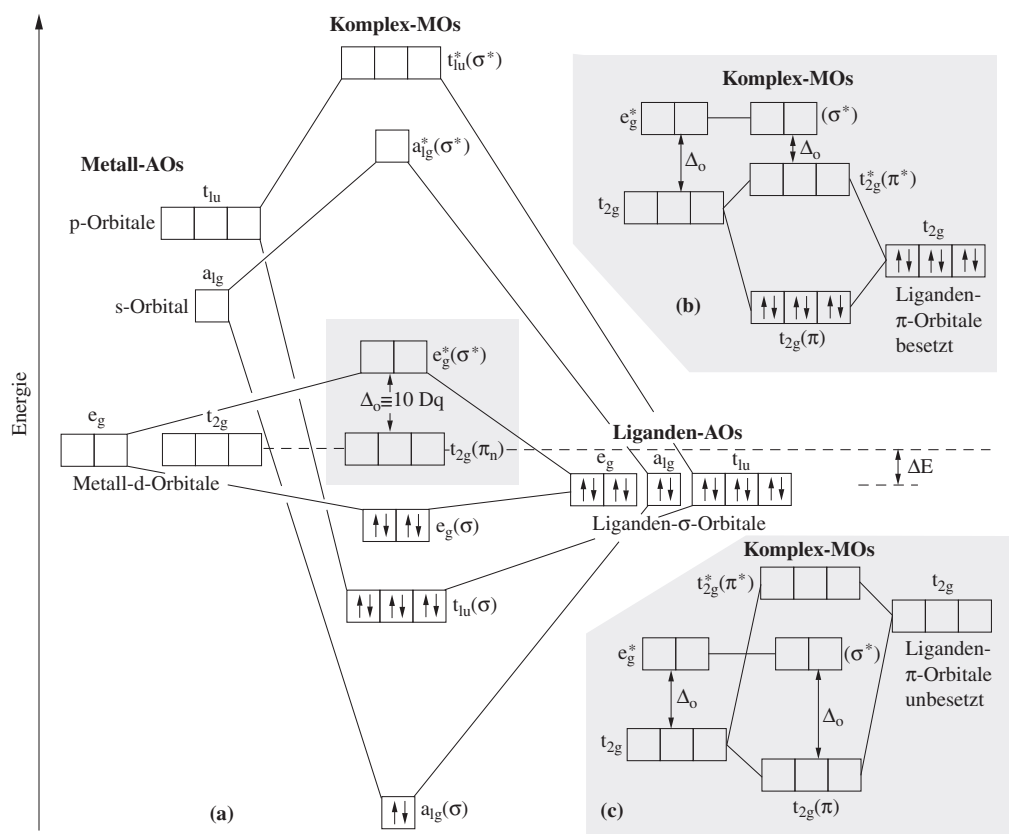
In entsprechender Weise führt die positive und negative Interferenz der Metallorbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  ( $t_{2g}$ -Zustände) mit Ligandenorbitalen von  $\pi$ -Symmetrie zu bindenden und antibindenden  $\pi$ -Molekülorbitalen. Als Beispiele sind in den Abb. 20.38a–d bindende  $\pi$ -Molekülorbitale wiedergegeben, die aus einer positiven Überlappung eines  $d_{xy}$ -Metallorbitals mit einem  $p_y$ -Ligandenorbital (Abb. 20.38a; L z. B.  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{NH}_2^-$ ), einem  $d_{xy}$ -Ligandenorbital (Abb. 20.38b) einem Carbonyl- $\pi^*$ -Molekülorbital (Abb. 20.38c) bzw. einem Ethylen- $\pi^*$ -Molekülorbital (Abb. 20.38d) resultieren.



**Abb. 20.38** Bindende  $\pi$ -Molekülorbitale aus einem Metall- $d$ -Orbital und (a) einem Liganden- $p$ -Atomorbital, (b) einem Liganden- $d$ -Atomorbital, (c) einem Carbonyl- $\pi^*$ -Molekülorbital, (d) einem Ethylen- $\pi^*$ -Molekülorbital.

## Energieniveau-Schema der Molekülorbitale oktaedrischer Komplexe

Zur Aufstellung eines Energieniveau-Diagramms oktaedrischer Komplexe verfährt man am besten in der Weise, dass man zunächst die sechs Ligandenorbitale vom  $\sigma$ -Typ miteinander zu sechs »Liganden-Symmetrieorbitalen« kombiniert, welche die für  $\sigma$ -Beziehungen mit geeigneten Metallorbitalen ( $a_{1g}$ -,  $t_{1u}$ -,  $e_g$ -Zustände bei oktaedrischen Komplexen, siehe oben) geforderte Symmetrie ( $a_{1g}$ ,  $t_{2u}$ ,  $e_g$ ) aufweisen. Berücksichtigt man nunmehr, dass (i) die Energie der Metallorbitale in Richtung  $d < s < p$  anwächst, (ii) die  $\sigma$ -Orbitale der Liganden energieärmer als die  $d$ -Orbitale des Metalls sind und (iii) die Metall- mit den Ligandenorbitalen in der Reihenfolge  $e_g < t_{1u} < a_{1g}$  zunehmend besser überlappen, so erhält man das in Abb. 20.39a wiedergegebene,



**Abb. 20.39** Energieniveau-Schema der Molekülorbitale oktaedrischer Komplexe ohne  $\pi$ -Wechselwirkungen (a) bzw. mit  $\pi$ -Wechselwirkungen im Falle besetzter (b) oder unbesetzter (c) Ligandenorbitale von  $\pi$ -Typ (AO, MO, LO = Atom-, Molekül-, Ligandenorbital). Nicht berücksichtigt in (b) und (c) sind  $\pi$ -Ligandenorbitale der Symmetrie  $t_{1g}$ ,  $t_{1u}$ ,  $t_{2u}$ , die nicht oder nur unerheblich mit Metall-Atomorbitalen interferieren<sup>77</sup>.

für oktaedrische Komplexe ohne  $\pi$ -Wechselwirkungen charakteristische Energieniveau-Schema. Es umfasst die sieben unterschiedlichen Niveaus der insgesamt 15 Molekülorbitale, von denen 6 bindend (geordnet nach steigender Energie:  $a_{1g}^-$ ,  $t_{1u}^-$ ,  $e_g^-$ -Zustände), 3 nichtbindend ( $t_{2g}$ -Zustand) und 6 antibindend sind ( $e_g^*$ ,  $t_{1u}^*$ ,  $a_{1g}^*$ -Zustände).

Die 6 freien Elektronenpaare der Liganden oktaedrischer Komplexe besetzen gemäß Abb. 20.39a die 6 bindenden Molekülorbitale des Typs  $a_{1g}$ ,  $t_{1u}$  und  $e_g$ . An ihrer Bildung sind neben den 6  $\sigma$ -Orbitalen der Liganden zwei d-, ein s- und drei p-Metall-Atomorbitale beteiligt oder – gleichbedeutend – sechs  $d^2sp^3$ -Metall-Hybridorbitale. Damit bringt in Abb. 20.39a der untere Teil des Energieniveau-Schemas die Aussagen der VB-Theorie zum Ausdruck (vgl. S. 1587). Die 6 bindenden Molekülorbitale weisen sowohl Metall- als auch Ligandencharakter auf, doch wächst der Liganden- auf Kosten des Metallcharakters mit zunehmendem Elektrovalenzanteil der Koordinationsbindungen, womit sich die experimentell beobachtete, mehr oder weniger große Polarität der ML-Bindungen erklärt (der Elektrovalenzanteil erhöht sich mit zunehmendem Unterschied der Elektronegativität des Metallzentrums und der Liganden; in gleicher Richtung vergrößert sich der Unterschied  $\Delta E$  (vgl. Abb. 20.39a) der Energie von Metall- und Liganden- $\sigma$ -Orbitalen).

Die Valenz-d-Elektronen des Zentrums oktaedrischer Komplexe besetzen gemäß Abb. 20.39a die Molekülorbitale des Typs  $t_{2g}$  (nicht-bindend) und  $e_g^*$  (mehr oder minder antibindend), die sich

energetisch an die 6 bindenden Molekülorbitale anschließen. Die Energieaufspaltung  $\Delta_0 \hat{=} 10Dq$  entspricht der analogen Ligandenfeld-Aufspaltung der d-Orbitale in energieärmere dreifach-entartete und energiereichere zweifach entartete d-Zustände. Damit bringt in Abb. 20.39a der mittlere Teil des Energieniveau-Schemas die Aussagen der LF-Theorie zum Ausdruck (vgl. S. 1592) mit allen Folgerungen hinsichtlich der magnetischen und optischen Komplexeigenschaften. Der Unterschied besteht allerdings darin, dass das energetisch höher liegende  $e_g^*$ -Molekülorbital nunmehr antibindend ist und einen gewissen Ligandencharakter aufweist, womit sich die experimentell beobachtete Delokalisation der d-Elektronen erklärt. Mit wachsendem Kovalenzanteil der Koordinationsbindungen, d. h. mit abnehmendem Unterschied  $\Delta E$  (Abb. 20.39a) der Energie von Metall-d- und Liganden- $\sigma$ -Orbitalen wächst der Ligandencharakter des  $e_g^*$ -Molekülorbitals (vgl. hierzu Abb. 10.37). Somit wird die Größe  $\Delta_0 \hat{=} 10Dq$  im Rahmen der MO-Theorie nicht wie im Falle der LF-Theorie ausschließlich durch elektrovalente, sondern zusätzlich durch kovalente Einflüsse bestimmt.

Die nicht-bindenden  $t_{2g}$ -Zustände sind reine Metall-Zustände, sofern die Liganden keine Orbitale vom  $\pi$ -Typ aufweisen. Ist letzteres jedoch der Fall, so ergeben sich zwei mögliche Situationen für oktaedrische Komplexe mit  $\pi$ -Wechselwirkungen: die aus Ligandenorbitalen mit  $\pi$ -Symmetrie durch Kombination hervorgehenden drei entarteten »Symmetrieorbitale« des Typs  $t_{2g}$ <sup>17</sup> sind gemäß Abb. 20.39b (rechte Seite) mit Elektronen besetzt und energieärmer als die  $t_{2g}$ -Orbitale des Metalls (Beispiel:  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ), gemäß Abb. 20.39c (rechte Seite) nicht mit Elektronen besetzt und dann energiereicher als die  $t_{2g}$ -Orbitale des Metalls (Beispiel:  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ). Die Wechselwirkung der  $t_{2g}$ -Metall- und -Ligandenorbitale führt in ersterem Fall (Abb. 20.39b;  $\pi$ -Hinbindungen:  $\text{M}\leftarrow\text{L}$ ) zu einer Verringerung, in letzterem Fall (Abb. 20.39c;  $\pi$ -Rückbindungen:  $\text{M}\rightarrow\text{L}$ ) zu einer Vergrößerung der Energieaufspaltung  $\Delta_0 \hat{=} 10Dq$ . Dieser Sachverhalt erklärt die Ligandenfolge in der spektrochemischen Reihe, d. h. die Stellung von Liganden wie  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  ( $\pi$ -Hinbindungen) am Anfang, von Liganden wie  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$  ( $\pi$ -Rückbindungen) am Ende der Reihe. Des Weiteren wird der Befund verständlich, dass Komplexe wie  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  mit Liganden des letzteren Typs häufig farblos sind, falls diese Liganden keine CT-Absorptionen verursachen, da eine größere Energieaufspaltung  $\Delta_0$  kürzerwellige  $d \rightarrow d$ -Übergänge zur Folge hat. Schließlich ermöglichen Energieniveau-Schemata wie das der Abb. 20.39 auch ein besseres Verständnis der CT-Absorptionen. Diese rühren im Falle der Metallreduktionsbanden (Metalloxidationsbanden) von Übergängen der Elektronen aus energieärmeren, besetzten Molekülorbitalen mit vorwiegend Ligandencharakter (Metallcharakter) zu energiereicheren elektronenfreien Molekülorbitalen mit vorwiegend Metallcharakter (Ligandencharakter). Bei oktaedrischen Komplexen mit  $\pi$ -Wechselwirkungen können CT-Absorptionen etwa auf Elektronenübergängen aus besetzten nicht-bindenden  $\pi$ -Ligandenorbitalen<sup>17</sup> in  $\sigma$ -Komplexorbitale des Typs  $t_{2g}$  oder  $e_g^*$  bzw. auf Elektronenübergängen aus  $\sigma$ -Komplexorbitalen des Typs  $t_{2g}$  oder  $e_g^*$  in unbesetzte nicht-bindende  $\pi$ -Ligandenorbitale<sup>17</sup> beruhen.

### 2.3.2 Edelgasregel, 18-Elektronenregel

Bei Besetzung aller bindenden und nichtbindenden Molekülorbitale mit jeweils 2 Elektronen entgegengesetzten Spins erlangt das oktaedrische Komplexzentrum wie etwa dreiwertiges Cobalt  $\text{Co}^{3+}$  ( $d^6$ ) im Komplex  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  18 Außenelektronen ( $d_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^6$ -Elektronenkonfiguration) und mithin Edelgaskonfiguration. Dieser, die Edelgasregel bestätigende Sachverhalt gilt allgemein für Komplexe  $\text{ML}_n$  ( $\text{L}$  = Zweielektronen-Ligand;  $n$  = Koordinationszahl von  $\text{M}$ ): von

<sup>17</sup> Liganden weisen maximal 2 Orbitale vom  $\pi$ -Typ auf (z. B.  $p_y$ ,  $p_z$ , falls  $p_x$  für  $\sigma$ -Bindungen genutzt wird), sodass also maximal  $6 \times 2 = 12\pi$ -Ligandenorbitale zur Verfügung stehen. Sie kombinieren im Falle oktaedrischer Komplexe zu Symmetrieorbitalen des Typs  $t_{1g}$ ,  $t_{2g}$ ,  $t_{1u}$  und  $t_{2u}$  (jeweils dreifach entartet). Unter ihnen interferieren nur die  $t_{2g}$ -, nicht aber die  $t_{1u}$ -Zustände mit symmetri gleichen Metallzuständen, da die  $t_{1u}$ -Metallzustände bereits für  $\sigma$ -Bindungen (s. oben) genutzt werden. Für die  $t_{1g}$ - und  $t_{2u}$ -Ligandenorbitale stehen keine symmetri gleichen Metallorbitale zur Verfügung.  $t_{1g}$ -, und  $t_{2u}$ -Zustände stellen somit nicht-bindende Ligandenorbitale dar.

den 9 Valenzorbitalen des Komplexzentrums (fünf d-, ein s-, drei p-Zustände) kombinieren  $n$  Orbitale mit den  $\sigma$ -Orbitalen der  $n$  Liganden zu  $n$  bindenden und  $n$  antibindenden Molekülorbitalen. Es verbleiben dann  $9 - n$  nichtbindende Molekülorbitale, welche zusammen mit den  $n$  bindenden Molekülorbitalen bei doppelter Elektronenbesetzung genau  $[(9 - n) + n] \times 2 = 18$  Elektronen aufzunehmen vermögen.

Die MO-Schemata der Komplexe  $ML_n$  mit ihren  $n$  bindenden,  $(9 - n)$  nichtbindenden und  $n$  antibindenden Molekülorbitalen liefern schließlich auch Erklärungen für die Beobachtung, dass die 18-Elektronenregel in Abhängigkeit von der Art der Komplexliganden und -zentren mehr oder minder streng befolgt wird. Gemäß oben Besprochenem fordert die 18-Valenzelektronenregel eine Auffüllung sowohl aller bindenden als auch aller nichtbindenden MOs der Komplexe mit Elektronen. Sie ist immer dann gut erfüllt, wenn die nichtbindenden MOs als Folge der gewählten Komplexliganden und -zentren den antibindenden MOs energetisch fern und den bindenden MOs energetisch benachbart sind. Die Zahl von 18 Elektronen kann aber unterschritten bzw. überschritten werden, falls nichtbindende MOs energetisch vergleichsweise hoch bzw. antibindende MOs energetisch vergleichsweise tief liegen. Der Sachverhalt sei anhand oktaedrisch koordinierter Komplexe verdeutlicht, bei denen man wie auch bei anderen Komplexen drei Bindungsklassen unterscheiden kann.

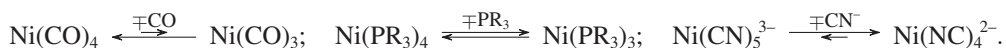
(i) Wie erwähnt, führen Liganden mit  $\pi$ -Akzeptorcharakter (z. B.  $CN^-$ , CO, CNR,  $PF_3$ , ungesättigte Kohlenwasserstoffe), d. h. Liganden mit starkem Ligandenfeld (vgl. S. 1596) bei Komplexzentren mit oktaedrischer Koordination zu einer großen Energiedifferenz  $\Delta_o \hat{=} 10Dq$  zwischen nichtbindenden und antibindenden MOs und zu einer starken Energieannäherung der nichtbindenden und bindenden MOs (vgl. Abb. 20.39a, c). Demgemäß strebt das Komplexzentrum die Ausbildung einer Edelgasschale an. In entsprechender Weise führen die betreffenden Liganden auch bei nicht-oktaedrischer Koordination in der Regel zu Komplexen, denen Zentren mit 18 Valenzelektronen zukommen (Beispiele:  $[V^{-I}(CO)_6]^-$ ,  $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Fe^0(PF_3)_5]$ ,  $[Ni^0(CNR)_4]$ ,  $[CpMn^I(CO)_3]$ ,  $[W(CN)_8]^{4-}$ ).

(ii) Andererseits führen Liganden mit schwachem bis mittlerem Ligandenfeld (z. B. Liganden mit  $\pi$ -Donorcharakter wie Halogenid, Chalkogenid, aber auch Liganden wie Amine; vgl. S. 1596) bei oktaedrisch koordinierten Metallen der 1. Übergangsreihe zu vergleichsweise kleinen Energiedifferenzen  $\Delta_o \hat{=} 10Dq$  (vgl. Abb. 20.39a, b). Als Folge hiervon können die nichtbindenden  $t_{2g}$ -Zustände ( $t_{2g}^*$ -Zustände bei Vorliegen von  $\pi$ -Hinbindungen) wahlweise bis zu 6, die energetisch nicht all zu hoch liegenden  $e_g^*$ -Zustände wahlweise bis zu 4 Elektronen aufnehmen, sodass auch Komplexe resultieren, denen Zentren mit weniger oder mehr als 18 Valenzelektronen zukommen (Beispiele:  $[Ti^{IV}Fe_6^{2-}]$  mit 12 VE,  $[V^{IV}Cl_6]^{2-}$  mit 13 VE,  $[V^{III}(H_2O)_6]^{3+}$  mit 14 VE,  $[Cr^{III}Cl_6]^{3-}$  mit 15 VE,  $[Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+}$  mit 16 VE,  $[Fe^{III}F_6]^{3-}$  mit 17 VE,  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  mit 19 VE,  $[Ni(en)_3]^{2+}$  mit 20 VE,  $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$  mit 21 VE,  $[Zn(en)_3]^{2+}$  mit 22 VE). Zu letzterer Klasse von Verbindungen, bei denen die Zusammensetzung im wesentlichen durch eine symmetrische Anordnung der Liganden um das Metallzentrum bestimmt wird, zählen auch viele Komplexe mit tetraedrischer Koordination, die in der Regel zu vergleichsweise kleiner Energiedifferenz  $\Delta_t$  führt (vgl. S. 1599; Beispiele: Metallate  $MO_4^{n-}$ ).

(iii) Bei oktaedrisch mit Liganden schwachen bis mittleren Feldes koordinierten Metallen der 2. und 3. Übergangsreihe ist  $\Delta_o \hat{=} 10Dq$  insgesamt größer als bei entsprechend koordinierten Metallen der 1. Übergangsreihe. Als Folge hiervon können zwar die nichtbindenden  $t_{2g}$ -Zustände ( $t_{2g}^*$ -Zustände) wahlweise mit bis zu 6 Elektronen besetzt werden, während die nunmehr energetisch deutlich höher liegenden  $e_g^*$ -Zustände keine Tendenz zur Elektronenaufnahme aufweisen, sodass Komplexe gebildet werden, denen Zentren mit bis zu 18 Valenzelektronen zukommen (Beispiele  $[W^{VI}Cl_6/W^VCl_6/W^{IV}Cl_6^{2-}]$  mit 12/13/14 VE bzw.  $[Pt^{VI}F_6/Pt^V F_6^-/Pt^{IV}F_6^{2-}]$  mit 16/17/18 VE). Selbst im Falle der Koordination mit starken  $\pi$ -Akzeptor-Liganden (s. oben) lässt sich letzterer Verbindungstyp vielfach verifizieren, wobei die betreffenden Komplexe der frühen bis mittleren Übergangsmetalle dann eine mehr oder weniger hohe Oxidationswirkung aufweisen (Beispiele:  $[V^0(CO)_6]$ ,  $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$  bzw.  $[W^V(CN)_8]^{3-}$  mit 17 VE sowie  $[Mn^{III}(CN)_6]^{3-}$  mit



16 VE). Bei den späten Übergangsmetallen (ab Cobaltgruppe) bilden sich sogar vergleichsweise stabile Komplexe, deren Zentren nur 16 oder gar nur 14 Außenelektronen aufweisen (Beispiele:  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$  bzw.  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  mit 16 VE sowie  $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$  bzw.  $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{CN})_2]$  mit 14 VE). Der Grund hierfür rührt daher, dass die Energien der d-Atomorbitale mit wachsender Ladung der Atomkerne stärker absinken als die der s- und p-Orbitale der nächst höheren Hauptschale, so dass die d-Elektronen von Übergangsmetallen hinsichtlich der betreffenden s- und p-Elektronen innerhalb einer Periode in zunehmendem Maße den Charakter von Rumpfelektronen annehmen und damit immer weniger für  $\pi$ -Rückbindungen zur Verfügung stehen. Beispielsweise bedingt der geringere  $\pi$ -Akzeptorcharakter von  $\text{PR}_3$ , verglichen mit dem von CO, dass  $[\text{Ni}^{\text{0}}(\text{PR}_3)_4]$  (18 VE) anders als  $[\text{Ni}^{\text{0}}(\text{CO})_4]$  (18 VE) bei Raumtemperatur in Lösung den Liganden  $\text{PR}_3$  reversibel unter Bildung von  $[\text{Ni}^{\text{0}}(\text{PR}_3)_3]$  (16 VE) abgibt; der Cyanokomplex  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$  (18 VE) zerfällt in wässriger Lösung sogar weitgehend in  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  (16 VE) und den Liganden  $\text{CN}^-$ , wobei  $\text{CN}^-$  zwar einen ähnlichen  $\pi$ -Akzeptorcharakter wie CO aufweist, der Übergang von  $[\text{Ni}^{\text{0}}(\text{CO})_4]$  zu  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$  jedoch mit einer Erhöhung der Ladung des Zentralmetalls verbunden ist (die Zunahme der positiven Atomladung bei gleicher Kernladung erniedrigt die d-Orbitalenergien stärker als die Zunahme der Kernladung bei gleicher Atomladung):



Der Ligand  $\text{Cl}^-$ , dem ein schwächeres Feld als dem Liganden  $\text{CN}^-$  zukommt, addiert sich an  $\text{Ni}^{2+}$  ausschließlich zum Komplex  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  (16 VE). Weisen  $d^{10}$ -Übergangsmetallionen wie  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  sowohl hohe Kernladung innerhalb einer Übergangsperiode als auch positive Atomladungen auf, so bilden sie gerne Komplexe mit nur 14 Valenzelektronen (s. oben).

### 2.3.3 Isolobal-Prinzip



**Geschichtliches.** Das im Jahre 1968 von J. Halpern erkannte Isolobal-Konzept (formal eine Erweiterung der Edelgasregel) wurde in der Folgezeit von L. F. Dahl, J. Ellis und anderen ausgearbeitet und schließlich von R. Hoffmann (Nobelpreis 1981) erweitert und verallgemeinert.

Aus der Regel vom Bestreben der Atome zur Erzielung einer Edelgaselektronenschale durch Verbindungsbildung (»8- bzw. 18-Elektronenregel«) lässt sich folgender Sachverhalt ableiten: Nichtmetall-Molekülfragmente  $\text{EX}_n$  und Übergangsmetall-Komplexfragmente  $\text{ML}_n$ , in welchen den Verbindungszentren gleich viele Elektronen zur Erreichung der nächst-höheren Edelgasschale fehlen, weisen ähnliche chemische Eigenschaften auf. Demgemäß stabilisieren sich die isoelektronischen Fragmente  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  oder  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  mit jeweils 17 Außenelektronen des Metalls ähnlich wie die – im weiteren Sinne isoelektronischen – Radikale  $\text{Cl}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  mit jeweils 7 Außenelektronen des Nichtmetalls durch Dimerisierung (Bildung von  $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ,  $[(\text{CN})_5\text{Co}-\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ ,  $\text{Cl}-\text{Cl}$ ,  $\text{HO}-\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ) oder durch Elektronenaufnahme (Bildung von  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{4-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{CH}_3^-$  mit mehr oder weniger großem Basencharakter), wodurch sie 18 bzw. 8 Außenelektronen (»Elektronen-Oktadezett« bzw. »-Oktett«) für ihre Verbindungszentren erlangen. Fragmentpaare wie  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]/\text{Cl}$  oder  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]/\text{CH}_3$  mit 17/7 Elektronen bzw.  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]/\text{O}$  oder  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]/\text{CH}_2$  mit 16/6 Elektronen bzw.  $[\text{Co}(\text{CO})_3]/\text{N}$  oder  $[\text{Co}(\text{CO})_3]/\text{CH}$  mit 15/5 Elektronen stellen demnach elektronisch äquivalente Gruppen dar. Aufgrund der elektronischen Äquivalenz von Fragmenten wie  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  mit Halogenen bzw. von Fragmenten wie  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  mit Chalkogenen spricht man im Falle der Fragmente auch von Pseudohalogenen bzw. von Pseudochalkogenen und bezeichnet etwa  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  als Pseudohalogenid (S. 777),  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  als Pseudochalkogenid (S. 779).

Die chemische Ähnlichkeit elektronisch äquivalenter Fragmente beruht im Wesentlichen darauf, dass die Zentren der betreffenden Gruppen eine übereinstimmende Anzahl bindungsbereiter Orbitale (»Grenzorbitale«, S. 440) ähnlicher Gestalt aufweisen (z. B.:  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ,

**Tab. 20.13** Isolobale Analogien.

Valenz- elektronen	Nichtmetallfragmente (dazu Gruppenhomologe)	Isolobale Übergangsmetallfragmente			
		$d^x\text{-ML}_{n-m}^a$ $n = 5$	6	7	8
7 bzw. 17	CH <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub> , OH, F	$d^9\text{-ML}_4$	$d^7\text{-ML}_5$	$d^5\text{-ML}_6$	$d^3\text{-ML}_7$
6 bzw. 16	CH <sub>2</sub> , NH, O	$d^{10}\text{-ML}_3$	$d^8\text{-ML}_4$	$d^6\text{-ML}_5$	$d^4\text{-ML}_6$
5 bzw. 15	CH, N		$d^9\text{-ML}_3$	$d^7\text{-ML}_4$	$d^5\text{-ML}_5$

*a*  $x$  = Anzahl der d-Elektronen von M nach heterolytischer Abspaltung der  $n-m$  Zweielektronen-Ligatoren:  $\text{ML}_{n-m} \rightarrow \text{M} + (n-m) \text{L}$  mit L z. B.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ ;  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  oder  $\text{C}_6\text{H}_6$  entspricht drei Ligatoren;  $n$  = Koordinationszahl der Übergangsmetalle, auf die sich die isolobale Analogie aufbaut (in  $\text{ML}_n$  hat M Edelgaskonfiguration).

$\text{Co}(\text{CO})_3$  ein, zwei, drei  $d^2sp^3$ -Hybridorbitale und  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  ein, zwei, drei  $sp^3$ -Hybridorbitale). Die Regel von den elektronisch äquivalenten Gruppen lässt sich dementsprechend auch als Regel von den isolobalen Gruppen<sup>18</sup> wie folgt zum Ausdruck bringen: Zwei Fragmente sind isolobal, wenn Anzahl, Symmetrieeigenschaften, Energie, Gestalt und Elektronenbesetzung ihrer Grenzorbitale vergleichbar sind (vgl. hierzu die im Zusammenhang mit den Metallcarbonylen wiedergegebenen Formeln mit Grenzorbitalen, S. 2113). Im einzelnen bestehen u. a. die in Tab. 20.13 wiedergegebenen isolobalen Analogien. Isolobal mit  $\text{CH}_3$  sind hiernach die Fragmente  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Mn}(\text{PR}_3)_5$ ,  $\text{MnCl}_5^{5-}$ ,  $\text{CpCr}(\text{CO})_3$ ,  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$  (jeweils 17 MetallaußenElektronen), isolobal mit  $\text{CH}_2$  (oder  $\text{CH}_3^+$ ) die Fragmente  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_4^-$ ,  $\text{CpRh}(\text{CO})$  (jeweils 16 Valenzelektronen) und isolobal mit  $\text{CH}$  (oder  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}_3^{++}$ ) die Fragmente  $\text{Co}(\text{CO})_3$ ,  $\text{CpCr}(\text{CO})_2$  (jeweils 15 AußenElektronen). Es ist allerdings immer zu berücksichtigen, dass isolobale Gruppen in ihren Eigenschaften bestenfalls graduell ähnlich sind; sowohl die Fragmente selbst als auch ihre Folgeprodukte weisen demzufolge häufig unterschiedliche thermodynamische und kinetische Stabilitäten auf. Beispielsweise dimerisiert sich etwa  $\text{CH}_2$  zwecks Erreichung einer Kohlenstoff-Edelgasschale zu stabilem Ethylen  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ , während das Dimerisierungsprodukt des isolobalen Fragments  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ , der Dieisenkomplex  $[(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{Fe}(\text{CO})_4]$ , sehr instabil ist (stabil ist der Trieisenkomplex  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$ , S. 2108).

### 3 Reaktionsmechanismen der Übergangsmetallkomplexe.

Die chemische Reaktion, Teil IV (Teil I: S. 47, Teil II S. 206, Teil III S. 406)

Reaktionen der Koordinationsverbindungen  $\text{ML}_n$  können – wie im Falle von Ligandenaustauschreaktionen und -umlagerungen – den gesamten Metallkomplex betreffen oder – wie im Falle von Redoxvorgängen und Ligandenumwandlungen – mehr die Komplexzentren bzw. die Ligandensphäre involvieren. Entsprechend dem Bau von  $\text{ML}_n$  aus elektrophilen Metallzentren und nucleophilen Liganden bestimmen hierbei nucleophile Substitutionsprozesse die Reaktivität der Komplexe in besonderem Maße. Nachfolgend sollen nunmehr in den Unterkapiteln 3.1, 3.2 und 3.3 Substitutions-, Umlagerungs- und Redoxprozesse der Metallkomplexe eingehender besprochen werden. Bezüglich Reaktionsmechanismen von Nicht- und Halbmetallverbindungen vgl. S. 406.

<sup>18</sup> lobos (griech.) bzw. lobe (engl.) = Lappen.

### 3.1 Nucleophile Substitutionsreaktionen der Komplexe

Mechanismus, Stereochemie und Geschwindigkeit der Substitution eines Liganden (Nucleofugs) X in Metallkomplexen (Substraten)  $L_{n-1}MX$  durch andere Liganden (Nucleophile) Nu gemäß<sup>19</sup>



wird durch die reagierenden und nicht reagierenden Gruppen (Nu, M, X und L), das Reaktionsmedium sowie die Zahl und geometrische Anordnung aller Komplexliganden bestimmt. In mechanistischer Sicht kann der Prozess (20.8) sowohl auf dissoziativ- wie auf assoziativ-aktiviertem Wege ablaufen (vgl. S. 431), in stereochemischer Sicht sowohl stereospezifisch (ausschließlich Retention oder Inversion) als auch stereounspezifisch (teils Retention, teils Inversion) erfolgen (S. 455). Die Geschwindigkeit der Substitution (20.8) wird wesentlich durch die Energie mitbestimmt, die für die Abspaltung des Nucleofugs von M bzw. die Anlagerung des Nucleophils an M aufgebracht werden muss. Dieser Energiebetrag ist nach den Vorstellungen der Valence-Bond-Theorie (S. 1588) vergleichsweise klein, wenn es sich um outer-sphere-Komplexe handelt (dissoziative Prozesse) oder wenn das Zentrum der Komplexe  $ML_n$  noch »koordinativ ungesättigt« ist (assoziative Prozesse). Andererseits ist nach den Vorstellungen der Ligandenfeld-Theorie der betreffende Energiebetrag vergleichsweise groß, wenn der Wechsel der Koordinationszahl von M im Zuge einer dissoziativen oder assoziativen Substitution mit einer Abnahme der Ligandenfeldstabilisierungsenergie verbunden ist (Näheres vgl. S. 1602).

Substitutionen vom Typ (20.8) können – in thermodynamischer Sicht – mit kleinem bis großem Ausmaß erfolgen (vgl. S. 213). In ersterem Falle handelt es sich um einen hinsichtlich Nu stabilen, in letzterem Falle um einen instabilen Komplex. Andererseits bezeichnet man Koordinationsverbindungen als inert oder labil, wenn – in kinetischer Sicht – die Substitutionen (20.8) mit kleiner oder großer Geschwindigkeit ablaufen (S. 222). Hierbei können Komplexe bezüglich eines thermodynamisch möglichen X/Nu-Austausch – unabhängig von ihrer Hydrolyse-Stabilität oder -Instabilität inert bis labil sein. Beispielsweise erfolgt der  $^{13}CN^-/^{14}CN^-$ -Austausch in den sehr hydrolysestabilen Komplexen  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ,  $[Mn(CN)_6]^{3-}$  bzw.  $[Cr(CN)_6]^{3-}$  mit Halbwertszeiten von ca. 0,5, 60 bzw. 35 000 min; auch verläuft der bei niedrigen pH-Werten thermodynamisch mögliche  $NH_3/H_2O$ -Austausch in  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  ( $K$  ca.  $10^{25}$ ) extrem langsam.

Nachfolgend werden nucleophile Substitutionen an tetraedrischen, quadratisch-planaren und oktaedrischen Metallzentren eingehender besprochen. Bezüglich entsprechender Substitutionsreaktionen an Nicht- und Halbmetallzentren vgl. S. 430.

#### 3.1.1 Nucleophile Substitution an tetraedrischen Zentren

Mechanismus, Stereochemie und Geschwindigkeit des Ligandenaustausch in tetraedrisch gebauten Metallkomplexen  $L_3MX$  (S. 1573) ist bisher aufgrund der vergleichsweise geringen Zahl bekannter Verbindungsbeispiele nur wenig eingehend untersucht worden. Offensichtlich gelten aber für die Substitutionsreaktionen ähnliche Prinzipien wie für den X/Nu-Austausch in entsprechenden tetraedrisch strukturierten Nicht- und Halbmetallverbindungen (vgl. S. 430). Insbesondere wickelt sich der X/Nu-Austausch in der Regel ebenfalls auf assoziativ-aktiviertem Wege ab ( $S_N2$ -Reaktion; die Geschwindigkeit der Ligandensubstitution in Komplexen wie  $[MX_2(PR_3)_2]$  wächst in Richtung  $M = Co(II) < Ni(II) < Fe(II)$ ; bzgl. des O-Austauschs zwischen  $MO_4^{n-}$  und  $H_2O$  vgl. S. 437). Dissoziativ-aktivierte Substitutionen beobachtet man andererseits nur bei einigen, »koordinativ gesättigten« 18 Elektronen-Komplexen, in welchen die Metallzentren zehn d-Elektronen aufweisen (S. 1591).

<sup>19</sup> Ladungen der Substrate sowie der ein- und austretenden Gruppen blieben unberücksichtigt.

Beispielsweise erfolgt der CO/Nu-Austausch (Nu z. B. CO, PR<sub>3</sub>) in Metallcarbonylen [M(CO)<sub>n</sub>], die wie [Ni(CO)<sub>4</sub>] in der Regel edelgas- und low-spin-konfiguriert sind, auf dissoziativem Wege. Dass hierbei die CO/CO-Austauschgeschwindigkeit für Metallcarbonyle in der Reihe [Cr(CO)<sub>6</sub>] < [Fe(CO)<sub>5</sub>] < [Ni(CO)<sub>4</sub>] drastisch wächst (τ<sub>1/2</sub> ca. 250 000 Jahre, 4 Jahre, 1 Minute), rührt daher, dass die Metallzentren den koordinativ ungesättigten Substitutionszwischenzustand mit wachsender d-Elektronenzahl zunehmend leichter tolerieren.

Rascher als im Falle von [Ni(CO)<sub>4</sub>] und zudem auf assoziativem Wege verläuft andererseits der CO/CO-Austausch im Falle der NO-haltigen, mit [Ni(CO)<sub>4</sub>] isoelektronischen Komplexe [Co(CO)<sub>3</sub>(NO)] und [Fe(CO)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>]. Der Grund rührt daher, dass der NO-Ligand zwei Elektronen des Komplexzentrums übernehmen kann (:O≡N<sup>-1</sup>-C<sup>-1</sup>o(CO)<sub>3</sub> →  $\ddot{O} = \overset{+1}{\dot{N}} - \overset{-1}{\dot{C}o}(CO)_3$ ), sodass dieses nunmehr »elektronisch ungesättigt« ist (16 Außenelektronen) und ein Nucleophil addieren kann:

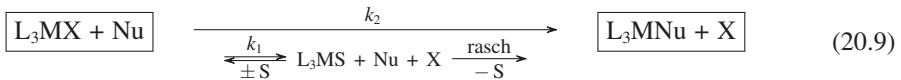


Der CO-Austausch erfolgt also im Zuge einer zwischenzeitlichen Erhöhung der Oxidationsstufe des Substitutionszentrums. Dieser Sachverhalt gilt allgemein: Substitutionen an edelgaskonfigurierten Komplexzentren erfolgen auf assoziativem Wege, wenn ein Komplexligand ein Elektronenpaar des Metallzentrums übernehmen kann (Regel von Basolo). Außer NO wirken etwa auch koordinativ-gebundene organische π-Systeme substitutionsfördernd, indem sie ihre Haptizität in der Assoziations-Zwischenstufe durch »Zurseitegleiten« (engl. slip) erniedrigen (»Gleit-« bzw. »Slip-Mechanismus«, z. B.  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2] + Nu \rightarrow [(\eta^3-C_5H_5)Co(CO)_2(Nu)] \rightarrow [(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)(Nu)] + CO$ ).

### 3.1.2 Nucleophile Substitution an quadratisch-planaren Zentren

Unter den quadratisch-planar gebauten Komplexen, die in der Regel ein d<sup>8</sup>-konfiguriertes Metall der Cobalt-, Nickel- oder Kupfergruppe enthalten (S. 1574), sind Pt(II)-Komplexe am eingehendsten hinsichtlich ihres Substitutionsverhaltens studiert worden. Untersucht wurden darüber hinaus Substitutionen an quadratischen Rh/Ir(I)-, Ni/Pd(II)- und Au(III)-Zentren. Erschwert ist das Studium des Ligandenaustauschs in quadratischen Co(II)- sowie Cu/Ag(III)-Komplexen, da dieser immer von äußerst rasch ablaufenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen begleitet ist.

**Substitutionsmechanismen.** Der nucleophile X/Nu-Austausch erfolgt an quadratisch-planaren d<sup>8</sup>-Metallzentren M der in Solvenzien gelösten Substrate L<sub>3</sub>MX (16 Außenelektronen) in der Regel auf assoziativ-aktiviertem Wege unter Zwischenbildung fünffach-koordinierter trigonal-bipyramidal-strukturierter, edelgaskonfigurierter Zwischenprodukte (I<sub>a</sub>- bzw. A-Mechanismus, S. 434) und nur äußerst selten auf dissoziativ-aktiviertem Wege. Im Falle der S<sub>N</sub>2- Reaktionen bilden sich die Substitutionsprodukte L<sub>3</sub>MNu aus L<sub>3</sub>MX sowohl direkt unter Verdrängung von X durch Nu als auch indirekt (»kryptosolvolytisch«, S. 437) unter Austausch von X gegen Solvensmoleküle S und anschließend von S gegen Nu:<sup>19</sup>

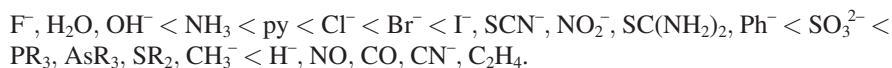


Verwendet man einen größeren Überschuss an Nucleophil (c<sub>Nu</sub> > c<sub>x</sub>), so ergeben sich Geschwindigkeitsgesetze des Typs v<sub>-</sub> = k<sub>1</sub>[L<sub>3</sub>MX] + k<sub>2</sub>[L<sub>3</sub>MX][Nu] = (k<sub>1</sub> + k<sub>2</sub>[Nu])[L<sub>3</sub>MX] (vgl. S. 406). Bei sehr kleiner Nucleophilität des Solvens hinsichtlich M (z. B. Alkane, Benzol) verschwindet k<sub>1</sub> (v<sub>-</sub> = k<sub>2</sub>[L<sub>3</sub>MX][Nu]), bei sehr kleiner Nucleophilität von Nu hinsichtlich M (z. B. OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>) oder hoher Sperrigkeit von X und Nu verschwindet k<sub>2</sub> (v<sub>-</sub> = k<sub>1</sub>[L<sub>3</sub>MX]). Die Konstante k<sub>2</sub> entfällt zudem beim Übergang zum S<sub>N</sub>1-Mechanismus, der allerdings im Falle quadratisch-planarer Zentren praktisch nicht beobachtet wird.

Die relative Stabilität der fünffach-koordinierten Substitutionszwischenstufe erniedrigt sich bei Komplexen mit vergleichbarer Ligandensphäre in folgender Richtung der Komplexzentren: Ni(II) > Pd(II) > Pt(II) sowie Ir(I) > Pt(II) > Au(III). Demgemäß hat das Energieprofil von Substitutionen an Au(III)-Zentren nur eine sehr kleine Energiedelle (Bildung einer Übergangsstufe), während das von Substitutionen an Pt(II)-Zentren bereits eine deutliche Energiedelle aufweist (Bildung einer Zwischenstufe), und fünffach-koordinierte Ni(II)-Komplexe zum Teil wie etwa  $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$  als solche isolierbar sind (letzteres gilt in verstärktem Maße für die  $d^8$ -konfigurierten Zentren Co/Rh(I), Fe/Ru/Os(0), Mn/Tc/Re(-I), Cr/Mo/W(-II)).

**Substitutionsgeschwindigkeit.** Die Geschwindigkeit des assoziativ-aktivierten X/Nu-Austausches in quadratischen Komplexen  $\text{L}_3\text{MX}$  nimmt beim Ersatz des Zentrums  $\text{M} = \text{Pt(II)}$  durch Pd(II) bzw. Ni(II) bzw. Au(III) um den Faktor  $10^5$ – $10^6$  bzw.  $10^7$ – $10^8$  bzw.  $10^3$ – $10^4$  zu. Die betreffenden Zentren wirken als weiche Lewis-Säuren, weshalb zunehmende Weichheit der eintretenden Gruppen ( $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ ;  $\text{R}_2\text{O} < \text{R}_2\text{S}$ ;  $\text{R}_3\text{N} < \text{R}_3\text{P}$ ;  $\text{Cl}^- < \text{R}_2\text{S} < \text{R}_3\text{P}$ ) den X/Nu-Austausch erleichtert<sup>20</sup>. Die Reihenfolge der Nucleophile hängt hierbei etwas vom Metallzentrum und von der Ladung des Komplexes ab, jedoch fast nicht von der austretenden Gruppe, falls sterische Effekte ausgeschlossen werden. Die austretenden Gruppen verändern allerdings insgesamt die Substitutionsgeschwindigkeit; und zwar nimmt im Falle von  $[\text{Pt}(\text{dien})\text{X}]^{2+/1+}$  (dien =  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) die Geschwindigkeit des X/Nu-Austauschs für X in der Reihenfolge  $\text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{N}_3^- > \text{SCN}^- > \text{NO}_2^- > \text{CN}^-$  ab.

Unter den Einflüssen der nicht reagierenden Gruppen auf die Geschwindigkeit der Substitution an quadratisch-planaren Zentren ist insbesondere der von I. Tschernjaew aufgefundene *trans*-Effekt eingehend untersucht worden, worunter man den elektronischen Effekt eines nicht reagierenden Liganden versteht, den dieser auf die Geschwindigkeit eines Austauschs des *trans* zu ihm stehenden Liganden ausübt. Nach zunehmendem (Substitutionsgeschwindigkeitserhöhendem) *trans*-Effekt geordnet, ergibt sich folgende Reihe *trans*-dirigierender Liganden (unterschiedliche Nucleophile bewirken gegebenenfalls ein Vertauschen benachbarter Liganden):



Die Wirkung des *trans*-Effekts, der bei Substraten  $\text{L}_3\text{MX}$  für M in der Reihe Pt(II) > Pd(II) > Ni(II) abnimmt (Analoges gilt für andere Elementgruppen), zeigt sich z. B. im Falle von *trans*- $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{LCl}]$  darin eindrucksvoll, dass die Geschwindigkeit des Cl/Nu-Austauschs beim Übergang von Substraten mit  $\text{L} = \text{Cl}$  zu solchen mit  $\text{L} = \text{H}$  um einen Faktor von 100 000 zunimmt. Eine Nutzanwendung des *trans*-Effekts besteht u. a. in der stereospezifischen Synthese geometrisch-isomerer Komplexe. Lässt man etwa Ammoniak auf  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  bzw. Chlorwasserstoff auf  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  einwirken, so erhält man in ersterem Falle ausschließlich *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ , in letzterem Falle nur *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ , da in den zunächst gebildeten Monosubstitutionsprodukten  $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$  bzw.  $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]^+$  der Chlor-Ligand stärker *trans*-dirigierende Wirkung zeigt als der Ammoniak-Ligand (s. Abb. 20.40).

In analoger Weise kann man die drei möglichen  $[\text{PtBrClpy}(\text{NH}_3)]$ -Stereoisomeren (S. 1582) dadurch gezielt gewinnen, dass  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  der Reihe nach mit  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Br}^-$ , py bzw. mit py,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NH}_3$  bzw. mit  $2\text{NH}_3$ , py,  $\text{Br}^-$  umgesetzt wird. Zu berücksichtigen ist bei derartigen Synthesen allerdings in jedem Falle der neben dem *trans*-Effekt wirksame Einfluss des Nucleofugs auf die Substitutionsgeschwindigkeit.

<sup>20</sup> Der Wert  $n_{\text{Pt}}^0 = \log k_2 c_{\text{MeOH}} / k_1 = \log k_2 / k_1 + 1.41$  ist als Nucleophilität der eintretenden Gruppe hinsichtlich eines betrachteten Platin(II)-Komplexes bei Umsetzungen in Methanol (30 °C) definiert ( $c_{\text{MeOH}} = 24.9 \text{ mol l}^{-1}$ ). In entsprechender Weise sind  $n_{\text{Au}}^0$ - oder  $n_{\text{Pd}}^0$ -Werte festgelegt. Die  $n_{\text{Pt}}^0$ -Werte betragen etwa für die Standard-Reaktion  $\text{trans-}[\text{Ptpy}_2\text{Cl}_2] + \text{Nu} \rightarrow \text{trans-}[\text{Ptpy}_2\text{ClNu}] + \text{Cl}^-$  für MeOH 0.00,  $\text{F}^- < 2.2$ ,  $\text{Cl}^-$  3.04,  $\text{Br}^-$  4.18,  $\text{I}^-$  5.46,  $\text{SO}_3^{2-}$  5.79,  $\text{AsPh}_3$  6.89,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  7.34,  $\text{PPh}_3$  8.93.

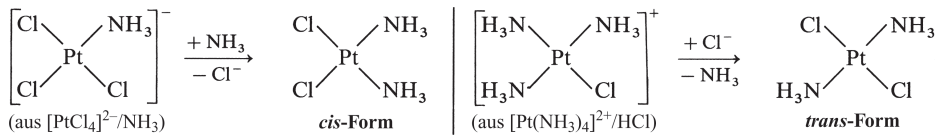
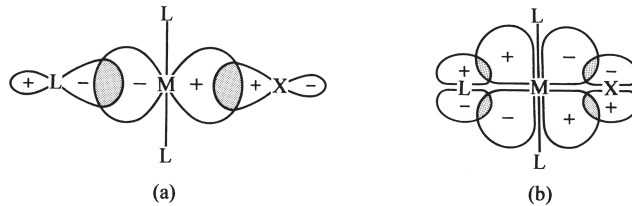


Abb. 20.40

Abb. 20.41  $\sigma$ -Bindungsverknüpfung (a) und  $\pi$ -Bindungsverknüpfung (b) von X, M und *trans*-ständigem L in quadratisch-planaren Komplexen  $L_3MX$ .

Als Ursachen des *trans*-Effekts vermutet man  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungseffekte mit unterschiedlicher Auswirkung auf die Stabilität der Ausgangsstufe (»Grundzustand«) und Zwischen- bzw. Übergangsstufe (»Zwischenzustand«) der assoziativ-aktivierten Substitution. Man geht davon aus, dass das Nucleofug X und ein *trans*-ständiger Ligand L im Substitutionsgrundzustand des Substrats  $L_3MX$  über M dadurch verknüpft sind, dass X- und L-Orbitale mit  $\sigma$ -Symmetrie (jeweils elektronenbesetzt) und gegebenenfalls  $\pi$ -Symmetrie (jeweils elektronenleer) in der in Abb. 20.41a und b veranschaulichten Weise mit einem elektronenleeren p-Metallorbital in ersterem bzw. einem elektronenbesetzten d-Metallorbital in letzterem Fall in konkurrierende Wechselbeziehung treten. Knüpft nunmehr der *trans*-Ligand stärkere  $\sigma$ -Bindungsbeziehungen (stärkere  $\pi$ -Bindungsbeziehungen) als das Nucleofug, dann führen Ladungsübertragungen im Sinne von  $L \rightarrow M$  zu einer Erniedrigung (im Sinne von  $L \leftarrow M$  zu einer Erhöhung) positiver Ladung am Metall. Dies hat eine Verringerung (eine Erhöhung) der elektrostatischen Anziehung des Nucleofugs  $X^-$ , verbunden mit einer MX-Bindungsverlängerung (-verkürzung) zur Folge. Man bezeichnet diese Wirkung des *trans*-Liganden als *trans*-Einfluss (auch: »statischer *trans*-Effekt«). Beispielsweise bedingen  $H^-$ ,  $Me^-$  (starke  $\sigma$ -Bindung, keine  $\pi$ -Rückbindung) bzw.  $H_2O$  (schwache  $\sigma$ -Bindung, keine  $\pi$ -Rückbindung) bzw.  $CH_2=CH_2$ , CO,  $CN^-$  (starke  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen) als *trans*-Liganden vergleichsweise große bzw. vergleichsweise kleine bzw. mittlere MX-Abstände, d. h. der *trans*-Einfluss wächst in der Reihe  $L = H_2O < C_2H_4, CO, CN^- < H^-, Me^-$ .

Auch im Substitutionszwischenzustand  $L_3MXNu$  beeinflussen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungsbeziehungen des vordem *trans*-ständigen Liganden L die effektive Ladung des Metallzentrums. Man geht davon aus, dass starke LM- $\sigma$ -Bindungsbeziehungen die MX-Bindung im Zwischenzustand weniger stark destabilisieren als im Grundzustand, während andererseits starke LM- $\pi$ -Bindungsbeziehungen die MX-Bindung im Zwischenzustand stärker stabilisieren als im Grundzustand. Dies entspricht in beiden Fällen einer als *trans*-Effekt bezeichneten Verringerung der Substitutionsaktivierungsenergie (Erhöhung der Substitutionsgeschwindigkeit). Die beachtliche Wirkung der LM- $\pi$ -Bindungsbeziehungen auf die Aktivierungsenergie hat zur Folge, dass Liganden wie  $C_2H_4$ , CO,  $CN^-$  mit nur mittlerem *trans*-Einfluss einen starken *trans*-Effekt ausüben.

Neben dem zu X *trans*-ständigen Liganden beeinflussen auch die beiden *cis*-ständigen Liganden durch elektronische Effekte die Geschwindigkeit des X/ Nu-Austauschs in  $L_3MX$ , aber in weit geringerem Maße (*cis*-Effekt). Darüber hinaus spielen sterische Effekte der nicht reagierenden Gruppen (insbesondere der *cis*-Liganden) eine geschwindigkeitsregulierende Rolle. Sie führen im Sinne des auf S. 436 Besprochenen zu einer sterischen Verzögerung der assoziativ-

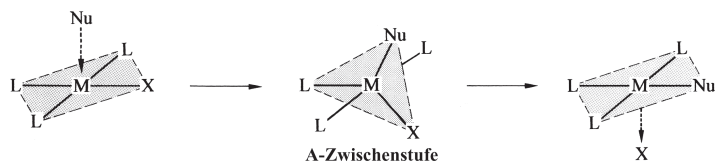


Abb. 20.42

aktivierten und zu einer sterischen Beschleunigung der dissoziativ-aktivierten Substitution am quadratisch-planar-kordinierten Metallzentrum. Sehr sperrige Liganden könnten dementsprechend einen Wechsel vom  $S_{N2}$ - zum (bisher in keinem Fall sicher bewiesenen)  $S_{N1}$ -Mechanismus bewirken, falls die eintretenden Gruppen zudem vergleichsweise wenig nucleophil wären.

**Stereochemie.** Der assoziativ-aktivierte X/Nu-Austausch in quadratisch-planaren Komplexen  $L_3MX$  (Entsprechendes gilt für den X/S- oder S/Nu-Austausch, vgl. (20.9)) erfolgt auf dem Wege über eine trigonal-bipyramidale Substitutionszwischen- oder -übergangsstufe in der Weise, dass ein- und austretende Gruppen zusammen mit dem »*trans*-Liganden« L äquatorial, die beiden *cis*-Liganden axial angeordnet sind. Mit der Annäherung des Nucleophils Nu auf einer der beiden Seiten des planaren Substrats und der Abspaltung des Nucleofugs X aus der zwischenzeitlich gebildeten trigonal-bipyramidalen Stufe ist hiernach eine Vergrößerung des Winkels  $L_{trans}MNu$  von  $90^\circ$  (Edukt) über  $120^\circ$  (Zwischenstufe) auf  $180^\circ$  (Produkt) bzw. eine Verkleinerung des Winkels  $L_{trans}MX$  von  $180^\circ$  (Edukt) über  $120^\circ$  (Zwischenstufe) auf  $90^\circ$  (Produkt) verbunden (s. Abb. 20.42).

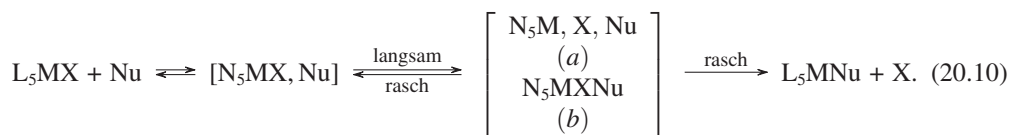
In »stereochemischer« Sicht (S. 455) verläuft die  $S_{N2}$ -Reaktion an quadratisch-planaren Zentren hiernach unter Retention der Konfiguration (*cis*  $\rightarrow$  *cis*; *trans*  $\rightarrow$  *trans*; vgl. hierzu *cis-trans*-Umlagerungen quadratisch-planarer Komplexe, S. 1637).

Der dissoziativ-aktivierte X/Nu-Austausch in quadratisch-planaren Komplexen  $L_3MX$ , dessen Existenz bisher noch nicht eindeutig bewiesen werden konnte, würde unter Abspaltung des Nucleofugs zu einem trigonal-planaren Substitutionszwischenprodukt  $L_3M$  führen, das sich mit dem Nucleophil Nu zu Produkten sowohl unter Erhalt als auch Umkehr der Substratkonfiguration vereinigen kann.

### 3.1.3 Nucleophile Substitution an oktaedrischen Zentren

Das Oktaeder ist die bei Metallen am häufigsten anzutreffende Geometrie der Ligandenkoordination (S. 1576). Dementsprechend sind nucleophile Substitutionen an Zentren oktaedrischer Metallkomplexe  $ML_6$  eingehend untersucht worden. Wichtige Studienobjekte stellten bisher insbesondere Co(III) und Cr(III)-Komplexe, aber auch Ru(II,III), Rh/Ir(III)- und Pt(IV)-Komplexe dar, bei denen – wie bei Komplexen mit  $d^{3,8}$ - sowie low-spin- $d^6$ -konfigurierten Metallzentren ganz allgemein – nucleophile Substitutionen vergleichsweise langsam erfolgen.

**Substitutionsmechanismen.** Der nucleophile X/Nu-Austausch kann an oktaedrischen Metallzentren M der in Solvenzien gelösten Substrate  $L_5MX$  sowohl auf dissoziativ- als auch assoziativ-aktiviertem Wege unter Zwischenbildung von fünffach-kordinierten, quadratisch-pyramidal- bzw. trigonal-bipyramidal strukturierten oder siebenfach-kordinierten, pentagonal-bipyramidal gebauten Zwischenprodukten erfolgen (vgl. S. 1602), wobei in der Regel dem eigentlichen X/Nu-Austausch die rasche reversible Bildung von outer-sphere-Komplexen bzw. Ionenpaaren vorgeschaltet ist ( $I_d$ - bzw.  $I_a$ -Mechanismus, vgl. S. 433)<sup>19</sup>:



Ähnlich wie im Falle der Substitutionen an quadratisch-planaren Zentren bilden sich die Substitutionsprodukte hierbei teils direkt unter Verdrängung von X durch Nu, teils indirekt (»kryptosolvolytisch«, S. 437) unter Austausch von X gegen Solvensmoleküle S und anschließend von S gegen Nu.

**Substitutionsgeschwindigkeit und Komplexzentren.** Komplexe mit kleineren und/oder geringer positiv geladenen Zentren neigen zum dissoziativen X/Nu-Austausch (20.10a), Komplexe mit größeren und/oder höher positiv geladenen Zentren zum – kinetisch von (20.10a) nicht unterscheidbaren (S. 434) – assoziativen X/Nu-Austausch (20.10b). Darüber hinaus wird die Richtung des Substitutionsmechanismus auch durch elektronische und sterische Effekte der aus- und eintretenden sowie der nicht reagierenden Gruppen beeinflusst. Die Substitutionsgeschwindigkeiten überstreichen hierbei einen sehr weiten Bereich (nahezu zwanzig Zehnerpotenzen). Eine qualitative Abschätzung ihrer relativen Größe in Abhängigkeit vom Komplexzentrum ist nach F. Basolo und R. G. Pearson (1958) über Ligandenfeld- (LF-) Betrachtungen, nach H. Taube (1953) über Valence-Bond- (VB-) Betrachtungen möglich.

*LF-Deutung der Substitutionsgeschwindigkeiten.* In Tab. 20.14 sind die Unterschiede von Ligandenfeld-Stabilisierungsenergien  $\Delta\text{LFSE}$  oktaedrischer und quadratisch-pyramidalen Komplexe (dissoziativer Substitutionsweg) bzw. oktaedrischer und pentagonal-bipyramidalen Komplexe (assoziativer Substitutionsweg) wiedergegeben. In jenen Fällen, in welchen sich positive Werte für  $\Delta\text{LFSE}$  berechnen (insbesondere  $d^3$ ,  $d^8$ , sowie low-spin  $d^6$ , darüber hinaus low-spin  $d^4$ ), addiert sich zur Aktivierungsenergie des dissoziativen oder assoziativen X/Nu-Austauschs, zusätzlich eine – geschwindigkeitshemmende – Ligandenfeld-Aktivierungsenergie. Sie nimmt – laut Tab. 20.14 – in Richtung low-spin  $d^5$ -, low-spin  $d^4$ -,  $d^3$ -,  $d^8$ -, low-spin  $d^6$ -konfigurierter Metallzentren zu. Auch erhöht sie sich bei zunehmender Periodennummer gleichgeladener Metallzentren einer Elementgruppe wegen der in gleicher Richtung wachsenden d-Orbitalenergieaufspaltung (S. 1596)<sup>21</sup>. Insgesamt sind die LF-Vorhersagen relativer Geschwindigkeiten des X/Nu-Austauschs vergleichsweise gut, was bei der Komplexität des Ablaufs derartiger Substitutionen (vgl. S. 1634) verwundert.

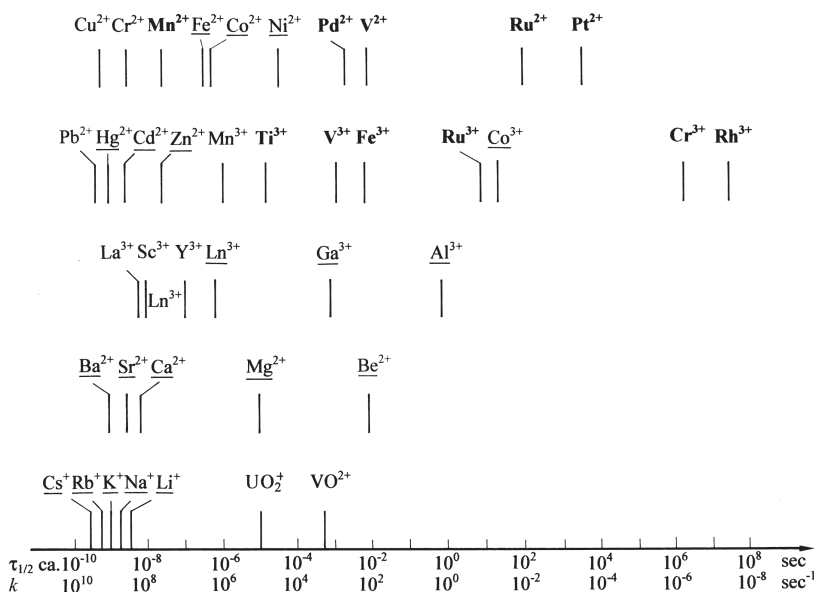
Beispiele. In Abb. 20.43 sind Halbwertszeiten sowie Geschwindigkeitskonstanten für den Wasseraustausch  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+} + \text{H}_2\text{O}^* \rightleftharpoons [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{H}_2\text{O}^*)]^{m+} + \text{H}_2\text{O}$  ( $n$  meist = 6) von Aqua-Komplexen einiger Haupt- und Nebengruppenmetall-Kationen wiedergegeben (bezüglich des Sauerstoffaustauschs bei Verbindungen der Nichtmetalle mit Sauerstoff des Wassers vgl. S. 437). Ersichtlicherweise findet man in der Regel kleine bis sehr kleine Austausch-Halbwertszeiten (große bis sehr große Austauschgeschwindigkeiten). Bei vielen Hydraten wie den

**Tab. 20.14** Unterschiede der Ligandenfeldstabilisierungsenergie  $\Delta\text{LFSE}$  zwischen oktaedrischen und quadratisch-pyramidalen bzw. pentagonal-bipyramidalen Komplexen im schwachen oder starken Ligandenfeld. Zur Berechnung der Werte vgl. Dq-Angaben in Abb. 20.33.

Struktur- änderung	Spin- übergang	$\Delta\text{LFSE}$ [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.	high	→	high	0	-0.6	-1.1	+2.0	-3.1	0	-0.6	-1.1	+2.0	-3.1	0
	Pyram.	low	→	low					+1.4	-0.9	+4.0	-1.1			
Okta- eder →	pent.	high	→	high	0	-1.3	-2.6	+4.3	+1.1	0	-1.3	-2.6	+4.3	+1.1	0
	Bipy.	low	→	low					+3.0	+1.7	+8.5	+5.3			

<sup>21</sup> Die abgeleiteten Schlussfolgerungen gelten ebenso für Übergänge von oktaedrischen zu trigonal-bipyramidalen (dissoziative Prozesse) bzw. überkappt-oktaedrischen Komplexen (assoziative Prozesse). Tatsächlich ist die trigonal-bipyramidale Koordination insgesamt stabiler als die quadratisch-pyramidale (das Umgekehrte folgt bei ausschließlicher Betrachtung von  $\Delta\text{LFSE}$ ).





**Abb. 20.43** Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten des Wasseraustauschs von Aqua-Komplexen  $[M(H_2O)_n]^{m+}$  ( $n$  in der Regel gleich 6, bei  $Be^{2+}$  4, bei  $La^{3+}$  9) einiger Haupt- und Nebengruppenmetalle bei 25 °C in Wasser (bezüglich der Halbwertszeiten anderer chemischer Vorgänge vgl. Abb. 10.56). Nicht unterstrichene Elemente unterliegen einem noch unbekanntem, einfach unterstrichene einem dissoziativen, fett ausgeführte einem assoziativen  $H_2O/H_2O^*$ -Austauschmechanismus.

Alkalimetall- und schwereren Erdalkalimetall-Kationen ist die Wassersubstitution nahezu diffusionskontrolliert. Nur in Ausnahmefällen wie den Komplexen  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$  und  $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$  werden Halbwertszeiten  $> 1$  s (Geschwindigkeitskonstanten  $< 1$  s $^{-1}$ ) aufgefunden.

Für die Aqua-Komplexe  $d^0$ - und  $d^{10}$ -konfigurierter Metallionen erniedrigt sich die Geschwindigkeit des dissoziativen Wasseraustausches erwartungsgemäß mit zunehmender Stärke der (elektrovalenten) Komplexbindungen, also in Richtung abnehmenden Ionenradius gleichgeladener Metallzentren ( $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ ;  $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+}$ ;  $In^{3+} > Ga^{3+} > Al^{3+}$ ;  $Hg^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ ) sowie zunehmender Ionenladung gleichgroßer Metallionen ( $Li^+ > Mg^{2+} > Ga^{3+}$ ;  $Na^+ > Ca^{2+}$ ). Das Umgekehrte müsste für einen assoziativen Wasseraustausch zutreffen (vgl.  $H_2O$ -Austausch an  $Sc^{3+}$  und  $Y^{3+}$ ; beim Übergang zu  $La^{3+}$  wechselt die Koordinationszahl, vgl. Abb. 20.43).

Die besprochenen Zusammenhänge gelten auch für den Wasseraustausch im Falle von Aqua-Komplexen mit  $d^1$ -bis  $d^9$ -konfigurierten Metallzentren; nur ist hierbei zusätzlich die Wirkung der Ligandenfeld-Aktivierungsenergie, des Jahn-Teller-Effekts sowie des Austausch-Mechanismus auf die Substitutionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen. So reagieren innerhalb der Reihe von Hydraten zweiwertiger bzw. dreiwertiger Übergangsmetalle alle Komplexe mit  $d^3$ -, low-spin- $d^6$ - oder  $d^8$ -konfigurierten Zentren (Abb. 20.43:  $[V(H_2O)_6]^{2+}(d^3)$ ,  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}(d^8)$ ,  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}(d^3)$ ,  $[Co(H_2O)_6]^{3+}(d^6)$ ,  $[Rh(H_2O)_6]^{3+}(d^6)$ ,  $[Ru(H_2O)_6]^{2+}(d^6)$ ) vergleichsweise langsam unter  $H_2O$ -Austausch wegen der in diesen Fällen bedingten Ligandenfeld-Aktivierungsenergie (Tab. 20.14;  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}(d^6)$  verhält sich wegen seines high-spin-Zustandes weit weniger inert als gruppenhomologes  $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$  (low-spin- $d^6$ ); andererseits ist  $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$  (low-spin- $d^6$ ) wegen der größeren Ligandenfeld-Energieaufspaltung inerte als  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$  (low-spin- $d^6$ )). Hydrate von  $Cr^{2+}(d^4)$ ,  $Cu^{2+}(d^9)$ ,  $Mn^{3+}(d^4)$ , welche Jahn-Teller-Verzerrungen aufweisen (S. 1608), sind vergleichsweise labil. Wie der Tab. 20.14 darüber hinaus entnommen werden kann, verläuft der Wasseraustausch teils auf assoziativem Wege (20.10b) (größere Elemente am Anfang ei-

ner Übergangsreihe), teils auf dissoziativem Wege (20.10a) (kleinere Elemente am Ende einer Übergangsreihe). Der Wechsel des Mechanismus erfolgt bei den zweiwertigen Ionen der 1. Übergangsperiode zwischen  $Mn^{2+}$  und  $Fe^{2+}$ , bei den kleineren, aber aufgrund höherer Ladung leichter assoziativ reagierenden dreiwertigen Ionen der gleichen Übergangsreihe sowie bei den größeren, aber gleichgeladenen gruppenhomologen Ionen der höheren Übergangsreihen später (z. B. zwischen  $Fe^{3+}$  und  $Co^{3+}$  bzw. zwischen  $Rh^{3+}$  und  $Ir^{3+}$ ).

*VB-Deutung der Substitutionsgeschwindigkeiten.* Nach den Vorstellungen der VB-Theorie sind alle oktaedrischen  $sp^3d^2$ -Komplexe labil (gemäß Tab. 20.15 high-spin- $d^{4-10}$ , low-spin- $d^{7-10}$ ; Möglichkeit zur dissoziativen Substitution)<sup>22</sup>. Entsprechendes gilt für  $d^2sp^3$ -Komplexe mit elektronenleeren inneren d-Valenzorbitalen ( $d^{0-2}$ ; Möglichkeit zur assoziativen Substitution durch Betätigung leerer d-Valenzorbitale seitens des Nucleophils). Die verbleibenden oktaedrischen Komplexe ( $d^3$ , low-spin- $d^{4-6}$ ; schraffiert in Tab. 20.15) verhalten sich inert. VB- und LF-Theorie kommen also im Großen und Ganzen zu übereinstimmenden Vorhersagen der Substitutionsgeschwindigkeiten. VB-Betrachtungen sind – neben LF-Betrachtungen – immer dann von Nutzen, wenn Geschwindigkeiten der Substitution an Metallzentren mit stark kovalent koordinierten Liganden wie CO, NO,  $CN^-$ ,  $PR_3$ ,  $\pi-C_nH_m$  beurteilt werden sollen.

**Tab. 20.15** Elektronenkonfiguration von M labiler oder inerten oktaedrischer Komplexe  $ML_6$  (Komplexe letzteren Typs sind durch Schraffierung hervorgehoben)<sup>a</sup>.

$d^2sp^3$ (high spin)										$d^2sp^3/sp^3d^2$ (low-spin)										$sp^3d^2$ (high-spin)												
$(n-1)d$					ns	np	nd	$(n-1)d$					ns	np	nd	$(n-1)d$					ns	np	nd									
$d^0$				o	o	o	o	o	o	$d^3$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	o	o	o	o	o	o	$d^4$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	o	o	o	o	o	o		
$d^1$	$\uparrow$			o	o	o	o	o	o	$d^5$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	o	o	o	o	o	o	$d^5$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	o	o	o	o	o		
$d^2$	$\uparrow$	$\uparrow$		o	o	o	o	o	o	$d^6$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	o	o	o	o	o	$d^6$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	o	o	o	o	o		
$d^3$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	o	o	o	o	o	o	$d^{6-10}$	7–10 Elektronen					o	o	o	o	o	$d^{6-10}$	7–10 Elektronen					o	o	o	o	o	o

<sup>a</sup> Die Pfeile symbolisieren die d-Valenzelektronen der Metalle, die Kreise die für die  $d^2sp^3$ - bzw.  $sp^3d^2$ -Hybridorbitale genutzten Elektronenpaare der Liganden.

**Geschwindigkeit der Komplexbildung und -solvolyse.** Substitutionen von Solvensmolekülen S solvatisierter Metallionen  $[MS_n]^{m+}$  durch andere Komplexliganden (Komplexbildung, Anation; S ist vielfach Wasser, vgl. S. 1563)<sup>23</sup> sowie – umgekehrt – Verdrängungen von Komplexliganden durch Solvensmoleküle (Komplexsolvolyse, Solvation; für S =  $H_2O$ : Hydrolyse, Aqutation; wichtig ist insbesondere die saure Hydrolyse)<sup>23</sup> stellen wichtige und mechanistisch eingehend untersuchte Reaktionen der Koordinationsverbindungen dar. Da es sich bei der Mehrzahl der Metallionen-Solvate um oktaedrisch gebaute Komplexe handelt, wobei häufig der Austausch nur eines Moleküls S gegen einen anderen Donor (Nucleophil)  $Nu = Y$  untersucht wird, lassen sich Anationen und Solvationen als Spezialfälle von Reaktionen des Typs (20.10) wie folgt formulieren<sup>19</sup>:



Gleichgewichte des Typs (20.11) liegen teils auf der rechten, teils auf der linken Seite. Da das Solvens Wasser mit Übergangsmetallkationen häufig nur schwach verknüpft ist, erfolgt

<sup>22</sup> Gemäß der MO-Theorie (vgl. Abb. 20.39) werden – in Übereinstimmung hiermit – bei oktaedrischen  $d^{4-10}$ -high-spin- und  $d^{7-10}$ -low-spin-Komplexen antibindende  $e_g^*$ -Orbitale mit Elektronen besetzt, was zu einer Schwächung der  $ML$ -Bindungen führt und mithin die dissoziativ-aktivierte Substitution erleichtert. Z. B. wird aus diesem Grunde der  $H_2O$ -Ligand im  $d^6$ -high-spin  $FeII$ (Hämoglobin)-Komplex rasch durch  $O_2$  oder  $CO$  substituiert.

<sup>23</sup> Anation, Solvation, Aqutation deuten auf die Einführung von Anionen, Solvensmolekülen, Wasser-(Aqua-) molekülen. Der Begriff Anation wird – unlogischerweise – auch für die Einführung von Neutral- und Kationliganden genutzt. Häufig wird Aqutation mit saurer Hydrolyse gleichgesetzt. Dies rührt daher, dass Aqutationen zur Vermeidung von Kondensationen der gebildeten Aqua-Komplexe im sauren Milieu durchgeführt werden. Bezüglich der basischen Hydrolyse vgl. S. 1633.

die Anation von Aquakomplexen vielfach mit hohem Ausmaß (vgl. Tab. 20.3). Das Anations-Gleichgewicht lässt sich zudem durch Entzug des Lösungsmittels, d. h. durch Austausch von S gegen ein Solvens ohne Koordinationstendenz günstig beeinflussen. Andererseits liegt das Gleichgewicht (20.11) insbesondere im Falle Lewis-basischer Lösungsmittel auf der Seite des Solvats. Es kann aber auch dann, wenn es im Falle wenig basischer Solvenzien (wie z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ) nicht beim Solvat liegt, eine Rolle bei nucleophilen X/Nu-Austauschprozessen des allgemeinen Typs (20.10) spielen, wenn letztere »kryptosolvolytisch« (S. 437) auf dem Wege über Solvatations-Zwischenprodukte rascher als auf direktem Wege ablaufen (vgl. Substitution an quadratisch-planaren Zentren, S. 1625).

Bei gegebenem Komplexzentrum und Solvens hängt die Geschwindigkeit der Anation im wesentlichen nur von der Art des Nucleophils und der nicht-reagierenden Gruppen, die der Solvation vom Nucleofug und den nicht-reagierenden Gruppen ab. Die Reaktionen ermöglichen somit ein Studium des Einflusses von ein- und austretenden sowie nicht-reagierenden Gruppen auf die Geschwindigkeit der Substitution an oktaedrischen Zentren.

*Eintretende Gruppen.* Im Falle von Anationen wird die Geschwindigkeit des eigentlichen Substitutionsschritts von der Natur des Nucleophils mäßig ( $\text{I}_a^-$ ,  $\text{I}_d^-$ -Mechanismus) bis verschwindend (D-Mechanismus) beeinflusst<sup>24</sup>. Die Selektionsfähigkeit der  $\text{I}_d^-$  und D-Zwischenstufen für Nucleophile nimmt hierbei mit wachsender Stabilität der Substitutionszwischenstufe zu (also in Richtung  $\text{I}_d^-$ , D-Zwischenstufe), während der Einfluss des Nucleofugs auf die Selektionsfähigkeit der Substitutionszwischenstufe in gleicher Richtung abnimmt. Wachsende Nucleophilität und abnehmende Sperrigkeit der eintretenden Gruppen bewirken andererseits eine Verschiebung eines (durch die Natur des Substrats bestimmten) dissoziativ-aktivierten Mechanismus in Richtung eines assoziativ-aktivierten Mechanismus. Das Umgekehrte gilt für eintretende Gruppen abnehmender Nucleophilität und zunehmender Sperrigkeit.

Beispiele: (i) Im Solvens Wasser erfolgt der  $\text{H}_2\text{O}/\text{Y}$ -Austausch in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  nach einem  $\text{I}_d^-$ -Mechanismus, der in  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  nach einem D-Mechanismus und – hinsichtlich des eigentlichen Substitutionsschritts – in beiden Fällen unabhängig vom Nucleophil mit vergleichbarer Geschwindigkeit<sup>24,25</sup>. Der Wechsel des Mechanismus beruht darauf, dass einerseits Cyanidliganden die Zwischenstufe des dissoziativen Prozesses besser stabilisieren als Ammin-Liganden, und andererseits negativ geladene oder polarisierte Nucleophile mit dem positiv geladenen Komplex leichter outer-sphere-Komplexe bilden als mit dem negativ geladenen. Die Selektionsfähigkeit des Ammin-Komplexes für Nucleophile ist dementsprechend kleiner als die des Cyano-Komplexes. Sie erhöht sich in letzterem Falle zudem mit steigender Weichheit der Nucleophile (relative Reaktivitäten von Nu:  $\text{H}_2\text{O} < \text{Cl}, \text{Br} < \text{NH}_3 < \text{I}^- < \text{NCS}^- < \text{N}_3^- < \text{I}_3^-$ ; die weichen Cyanid-Liganden verwandeln das  $\text{Co}^{3+}$ -Zentrum, welches – wie z. B. im Ammin-Komplex – hart ist, durch ihren synergetischen Effekt in ein weiches Zentrum, vgl. S. 276). Viel ausgeprägter als die Selektionsfähigkeit von  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  für Nucleophile ist jene von  $[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{SO}_3)]^{3-}$ , was auf eine vergleichsweise höhere Stabilität der Substitutionszwischenstufe deutet. – (ii) Beim Übergang von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  zum gruppenhomologen Komplex  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  wechselt der  $\text{H}_2\text{O}/\text{Y}$ -Austauschmechanismus wegen der Vergrößerung des Metallzentrums vom Typ  $\text{I}_d$  zum Typ  $\text{I}_a$  (S. 434). Als Folge hiervon erlangen die Nucleophile einen gewissen Einfluss auf die Substitutionsgeschwindigkeit. Entsprechendes gilt im Falle anderer Komplexe wie  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  oder  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,

<sup>24</sup> Ein der Substitution vorgeschaltetes Gleichgewicht der Bildung von outer-sphere-Komplexen hängt demgegenüber von der Natur des Nucleophils (insbesondere von seiner Ladung und Sperrigkeit) ab, sodass auch die Gesamtgeschwindigkeit der  $\text{I}_d^-$ -Prozesse von der Art der Nucleophile durchaus stärker beeinflusst werden kann.

<sup>25</sup> Der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ -Austausch erfolgt in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  ca. 6 mal rascher als der  $\text{H}_2\text{O}/\text{Y}$ -Austausch, was damit erklärt werden kann, dass die outer-sphere-Komplexe im Durchschnitt auf sechs austauschbereite  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle ein Molekül Y enthalten. Allgemein gilt, dass die S/S-Austauschgeschwindigkeit im Falle von D-Mechanismen gleich groß, im Falle von  $\text{I}_d^-$  bzw.  $\text{I}_a^-$ -Mechanismen aber größer bzw. weniger groß ist als die S/Y-Austauschgeschwindigkeit.

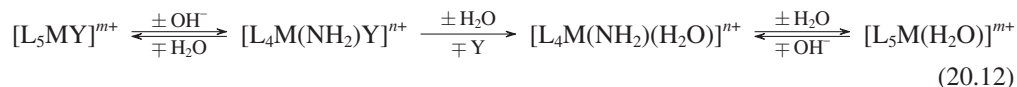
welche H<sub>2</sub>O ebenfalls nach einem I<sub>a</sub>-Mechanismus austauschen. – (iii) Der Me<sub>2</sub>O/Me<sub>2</sub>O-Austausch erfolgt in Komplexen [MX<sub>5</sub>(OMe<sub>2</sub>)] (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) auf dissoziativem Wege; andererseits verläuft der entsprechende Me<sub>2</sub>S/Me<sub>2</sub>S-, Me<sub>2</sub>Se/Me<sub>2</sub>Se- bzw. Me<sub>2</sub>Te/Me<sub>2</sub>Te-Austausch aufgrund der höheren Nucleophilität der eintretenden Gruppe auf assoziativem Wege.

*Austretende Gruppen.* Die Geschwindigkeit nucleophiler Substitutionen an oktaedrischen Zentren (z. B. die Geschwindigkeit von Solvationen des Typs (20.11) wird – unabhängig vom Substitutionsmechanismus – durch die Natur des Nucleofugs wesentlich beeinflusst. Die Austrittstendenz des Nucleofugs wächst für Komplexe mit hartem (weichem) Substitutionszentrum in Richtung zunehmender Weichheit (Härte) des Nucleofugs, also etwa in der Reihe F<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < I<sup>-</sup> (in der Reihe I<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < F<sup>-</sup>). Wachsende Austrittstendenz und Sperrigkeit des Nucleofugs bewirken zudem eine Verschiebung assoziativer Mechanismen in Richtung dissoziativer Mechanismen und umgekehrt.

Beispiele: Die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse von [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Y]<sup>2+/3+</sup> (hartes Zentrum; I<sub>a</sub>-Substitutionsmechanismus) bzw. von [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Y]<sup>2+/3+</sup> (hartes Zentrum; I<sub>a</sub>-Substitutionsmechanismus) erfolgt in der Reihe der Komplexe mit Y = N<sub>3</sub><sup>-</sup> < F<sup>-</sup> < H<sub>2</sub>O < Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < I<sup>-</sup> rascher. Im Falle von [Co(CN)<sub>5</sub>Y]<sup>2-/3-</sup> (weiches Zentrum; D-Substitutionsmechanismus) bzw. [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Y]<sup>2+/3+</sup> (weiches Zentrum; I<sub>a</sub>-Substitutionsmechanismus) nimmt die Geschwindigkeit der Aquation umgekehrt in der Reihe der Komplexe mit Y = F<sup>-</sup> > H<sub>2</sub>O > Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> ab ([Co(CN)<sub>5</sub>F]<sup>3-</sup> ist wegen seiner hohen Hydrolyselabilität bisher nicht dargestellt worden). – (ii) Der TMP/TMP-Austausch (TMP = Trimethylphosphat (MeO)<sub>3</sub>PO) erfolgt in Nitromethan im Falle von [Al(TMP)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> und [Ga(TMP)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> mit den kleineren Zentren Al<sup>3+</sup> (r = 0.51 Å) und Ga<sup>3+</sup> (r = 0.62 Å) auf dissoziativem Wege, im Falle von [Sc(TMP)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> und [In(TMP)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> mit den größeren Zentren Sc<sup>3+</sup> (r = 0.73 Å) und In<sup>3+</sup> (r = 0.81 Å) auf assoziativem Wege. Andererseits beobachtet man im Falle von [Sc(TMh)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> (TMh = Tetramethylharnstoff (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CO) dissoziativen TMh/TMh-Austausch, da TMh sperriger ist als TMP.

*Nicht reagierende Gruppen.* Der als *trans*- und *cis*-Effekt bezeichnete Einfluss einer nicht reagierenden Gruppe auf die Geschwindigkeit der nucleophilen Substitution eines in oktaedrischen Komplexen zu ihm *trans*- oder *cis*-ständigen Nucleofugs wird ähnlich wie dessen Einfluss auf die Substitutionsgeschwindigkeit im Falle quadratisch-planarer Komplexe (S. 1625) durch σ- und π-Bindungseffekte bestimmt. Allerdings ergibt sich bisher noch kein einheitliches Bild von Ursache und Wirkung der Effekte, da die σ- und π-Bindungseffekte nicht nur im Ausgangs- und Substitutionszwischenzustand unterschiedlich sind, sondern auch in verwickelter Weise vom Typ des Substitutionsmechanismus, von der Art des Komplexzentrums und dessen d-Elektronenkonfiguration, von der (*trans*- oder *cis*-) Stellung der nicht reagierenden Gruppe hinsichtlich des Nucleofugs sowie – gegebenenfalls – von den Einflüssen weiterer nicht reagierender Gruppen unterschiedlichen Typs abhängt.

Der für dissoziative und assoziative Substitutionen verschieden starke *trans*- und *cis*-Effekt kann zudem zu einer Verschiebung eines S<sub>N</sub>1- (S<sub>N</sub>2-)Mechanismus in Richtung eines S<sub>N</sub>2- (S<sub>N</sub>1-)Mechanismus führen. So nimmt man an, dass Amido-Liganden NR<sub>2</sub><sup>-</sup> dissoziative Substitutionen an oktaedrischen Zentren in besonderem Maße erleichtern, weil sie die in Substraten [L<sub>4</sub>M(NR<sub>2</sub>)Y] nach Abdissoziation von Y verbleibende »Elektronenlücke« über eine π-Hinbindung »auffüllen« können (Bildung von L<sub>4</sub>M←2NR<sub>2</sub>) und D-Substitutionszwischenstufen dadurch stabilisieren. Die Aquation von Pentaammin-Komplexen [M(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Y]<sup>m+</sup> im basischen Milieu (basische Hydrolyse) erfolgt infolgedessen um viele Zehnerpotenzen rascher als die entsprechende saure Hydrolyse (L nachfolgend NH<sub>3</sub>; Y-Ladungen unberücksichtigt):



**Tab. 20.16** Relative Geschwindigkeiten sowie Produktausbeuten der Umsetzung (20.13) in saurem Milieu bei 25 °C (Substitutionsmechanismen an der  $I_a/I_d$ -Grenze).

<i>cis</i> -[Co(en) <sub>2</sub> LCl] <sup>m+</sup> → [Co(en) <sub>2</sub> L(H <sub>2</sub> O)] <sup>m+</sup>				<i>trans</i> -[Co(en) <sub>2</sub> LCl] <sup>m+</sup> → [Co(en) <sub>2</sub> L(H <sub>2</sub> O)] <sup>m+</sup>			
L	<i>k</i> <sub>rel</sub>	% <i>cis</i>	% <i>trans</i>	L	<i>k</i> <sub>rel</sub>	% <i>cis</i>	% <i>trans</i>
OH <sup>-</sup>	24 000	84	16	OH <sup>-</sup>	4700	75	25
Cl <sup>-</sup>	480	76	24	Cl <sup>-</sup>	120	26	74
Br <sup>-</sup>	280	> 95	< 5	Br <sup>-</sup>	130	50	50
NH <sub>3</sub>	≡ 1	100	0	NH <sub>3</sub>	≡ 1	0	100
CN <sup>-</sup>	ca. 1	100	0	CN <sup>-</sup>	240	0	100
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	220	100	0	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2900	0	100

Die Einflüsse nicht reagierender Gruppen auf die Substitutionsgeschwindigkeit sind bisher für Co(III)-Komplexe intensiv, für Cr(III)-Komplexe weniger eingehend und für Rh(III)-, Ir(III)-, Ru(II)- bzw. Ru(III)-Komplexe nur lückenhaft untersucht worden.

Beispiele: (i) Tab. 20.16 gibt relative Geschwindigkeiten sowie Ausbeuten an *cis*- bzw. *trans*-konfigurierten Produkten folgender Aquation wieder:



Ersichtlicherweise haben die Liganden L = OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> und NO<sub>2</sub><sup>-</sup> hinsichtlich L = NH<sub>3</sub> einen positiven, geschwindigkeitserhöhenden *cis*- bzw. *trans*-Effekt (NH<sub>3</sub> und en üben näherungsweise den gleichen Effekt auf die Geschwindigkeit des Cl<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O-Ersatzes aus, wie den vergleichbaren Werten der Substitutionsgeschwindigkeitskonstanten von 5.0 × 10<sup>-7</sup> und 3.5 × 10<sup>-7</sup> s<sup>-1</sup> für das *cis*- und *trans*-Edukt entnommen werden kann; τ<sub>1/2</sub> ca. 25 Tage). Der *cis*-Effekt ist hierbei für Liganden, die wie OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, RCOO<sup>-</sup> oder NR<sub>2</sub><sup>-</sup> einen dissoziativ-aktivierten Substitutionszwischenzustand durch π-Hinbindungen stabilisieren können, größer als der *trans*-Effekt, während umgekehrt der *trans*-Effekt (wachsend in Richtung NO<sub>2</sub><sup>-</sup> < Γ < CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> < SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> < Me<sup>-</sup>) für solche Liganden, die starke σ-Hinbindungen und/oder starke π-Rückbindungen eingehen, größer ist als der *cis*-Effekt (letztere Liganden zeigen zudem einen »*trans*-Einfluss«, vgl. S. 1626). – (ii) Führt man die Aquation von [Co(en)<sub>2</sub>LCl]<sup>m+</sup> oder von anderen Co(III)-Komplexen [L<sub>5</sub>MY]<sup>m+</sup> (L = NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>R, NHR<sub>2</sub>) mit deprotonierbaren Ammin-Liganden nicht im sauren, sondern basischen Milieu durch (basische Hydrolyse), so erhöht sich die Geschwindigkeit der Aquation um 5 bis 13 Zehnerpotenzen. Die Substitution verläuft hierbei entsprechend Gl. (20.12). Führt man hierbei die basische Hydrolyse in einem nicht komplexierenden Lösungsmittel in Anwesenheit eines weiteren Nucleophils Nu neben Wasser durch, so bilden sich erwartungsgemäß Konkurrenzabfangprodukte ([L<sub>5</sub>M(H<sub>2</sub>O)]<sup>n+</sup> und [L<sub>5</sub>MNu]<sup>n+</sup>); auch ist im Falle der OH<sup>-</sup>-katalysierten Umsetzung von [L<sub>5</sub>CoY]<sup>m+</sup> mit Nucleophilen, die wie NCS<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> zwei verschiedene Ligatoren enthalten, das prozentuale Verhältnis gebildeter Produkte ([L<sub>5</sub>CoNCS]<sup>n+</sup>/[L<sub>5</sub>CoSCN]<sup>n+</sup>, [L<sub>5</sub>CoSSO<sub>3</sub>]<sup>n+</sup>/[L<sub>5</sub>CoOSO<sub>2</sub>S]<sup>n+</sup>, [L<sub>5</sub>CoNO<sub>2</sub>]<sup>n+</sup>/[L<sub>5</sub>CoONO]<sup>n+</sup>) unabhängig vom Nucleofug.

**Stereochemie.** Nach bisherigen Studien verlaufen Substitutionen an oktaedrischen Zentren bei Vorliegen eines assoziativen oder dissoziativen Interchange-Mechanismus (I<sub>a</sub>-, I<sub>d</sub>-Mechanismus) meist stereospezifisch unter Erhalt der Konfiguration. Hierzu muss das Nucleophil Nu im outersphere Komplex, der sich zunächst aus dem Substrat L<sub>5</sub>MX und Nu in rascher reversibler Reaktion bildet (S. 433), auf der gleichen Seite und in äquivalenter Position wie das Nucleofug X lokalisiert sein. Denkbar ist etwa der Nu-Eintritt in eine der vier LX-Kanten des Liganden-oktaeders unter Bildung einer verzerrt pentagonal-bipyramidalen Koordinationsverbindung, in welcher die reagierenden Gruppen zusammen mit drei nicht reagierenden Gruppen L äquatorial, zwei nicht reagierende Liganden axial angeordnet sind<sup>21</sup>. Der Substratrest L<sub>5</sub>M behält hierbei in der Zwischenstufe seine quadratisch-pyramidale Struktur näherungsweise bei und ist mit X und Nu stärker (I<sub>a</sub>) oder schwächer (I<sub>d</sub>) verknüpft (S. 434).



(g)), enthält er andererseits das Nucleofug, einen *cis*-ständigen Liganden  $L_c$  und vier gleiche Liganden ( $L_t = L$  im Schema), so verlaufen die Reaktionen in Abb. 20.45c, d, e, g unter Erhalt der *cis*-Konfiguration (Bildung des Produkts (c) = (d) = (e) = (f)), während nur ein Reaktionsweg (Abb. 20.45f) zum isomeren *trans*-konfigurierten Produkt (Abb. 20.45f) führt.

Beispiele: Die Stabilisierung trigonal-bipyramidaler Übergangsstufen bei Substitutionen an oktaedrischen Zentren erfolgt u. a. durch solche nicht reagierende Gruppen, die wie  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NCS^-$ ,  $RCOO-\pi$ -Hinbindungen im Sinne von  $M \leftarrow L$  ausbilden (Liganden mit *cis*-Effekt; eine günstige Voraussetzung für starke  $\pi$ -Hinbindungen ist eine äquatoriale Stellung der betreffenden Liganden). Demgemäß führt die saure Hydrolyse von *cis*- bzw. *trans*- $[Co(en)_2LCl]^{m+}$  mit  $L = OH^-, Cl^-, Br^-$  nicht ausschließlich zu *cis*- bzw. *trans*- $[Co(en)_2L(H_2O)]^{n+}$ , sondern in mehr oder weniger großer Ausbeute zusätzlich zu *trans*- bzw. *cis*- $[Co(en)_2L(H_2O)]^{n+}$ , während die analogen Umsetzungen mit Liganden, die wie  $CN^-$ ,  $NO_2^-$  keine  $\pi$ -Hin sondern  $\pi$ -Rückbindungen ausbilden ( $M \leftarrow L$ ) stereospezifisch verlaufen (vgl. Tab. 20.16). Dass in ersteren Fällen die Ausbeuten an *cis*- und *trans*- $[Co(en)_2L(H_2O)]^{n+}$  (jeweils gleiches L) eduktabhängig sind, deutet darauf, dass die Reaktionswege in Abb. 20.45a und b unterschiedlich stark beschriftet werden, je nachdem man von *cis*- oder *trans*- $[Co(en)_2LCl]^{m+}$  ausgeht. Auffallenderweise hat hierbei der *cis*-Produktanteil unabhängig von L immer die gleiche enantiomere Konfiguration wie der eingesetzte Komplex *cis*- $[Co(en)_2LCl]^{m+}$ . Letzteres trifft allerdings nur für die saure, nicht jedoch für die basische Hydrolyse zu. Z. B. bilden sich aus  $\Lambda$ -*cis*- $[Co(en)_2Cl_2]^+$  im alkalischen Milieu 21 %  $\Lambda$ -*cis*-, 16 %  $\Delta$ -*cis*- und 63 % *trans*- $[Co(en)_2Cl(OH)]^+$  neben  $Cl^-$  (bezüglich  $\Lambda$  und  $\Delta$  vgl. Anh. VIII).

## 3.2 Umlagerungsreaktionen der Komplexe

Übergangsmetallkomplexe sind vielfach konstitutions- oder konfigurationslabil und isomerisieren bei thermischer oder anderer (z. B. photochemischer) Aktivierung. Auch ändern sie ihre Struktur gegebenenfalls im Zuge von Substitutions- und Redoxreaktionen (vgl. Unterkapitel 3.1 und 3.3). Ursachen derartiger Komplexumlagerungen sind sowohl Prozesse, die unter Erhöhung oder Erniedrigung der Koordinationszahl des Metallzentrums erfolgen (Assoziationen und Dissoziationen) als auch solche, bei denen sich die Koordinationszahl nicht ändert (Pseudorotationen).

**Assoziationen und Dissoziationen.** Wichtige Fälle von Konstitutionsumwandlungen stellen insbesondere Bindungsisomerisierungen dar. Beispielsweise geht der rote, in der Kälte metastabile Nitrito-Komplex  $[Co(NH_3)_5(ONO)]Cl_2$  beim Erhitzen in den thermodynamisch stabileren gelben Nitro-Komplex  $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$  über. Diesem Wechsel eines Bindungsisomeren in das andere liegt eine intramolekulare Wanderung des  $Co(NH_3)_5$ -Restes vom Sauerstoff der  $NO_2$ -Gruppe zum Stickstoff zugrunde. Die Umlagerungsübergangsstufe entspricht damit der weiter oben (S. 1634) wiedergegebenen siebenzähligen (pentagonal-bipyridalen) Zwischenstufe nucleophiler  $I_a$ - bzw.  $I_d$ -Substitutionen an oktaedrischen Zentren (s. Abb. 20.46).

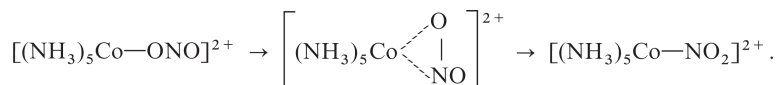


Abb. 20.46

Stereochemische Umwandlungen gehen ähnlich wie konstitutionelle vielfach auf Knüpfungen und Spaltungen von Metall-Ligand-Bindungen zurück. So treten derartige Isomerisierungen mit Änderung der geometrischen und/oder enantiomeren Konfiguration unter gewissen Voraussetzungen als Folge der dissoziativ-aktivierten nucleophilen Substitution an oktaedrischen Zentren auf. Ein Beispiel bietet etwa die auf S. 1636 und oben besprochene saure Hydrolyse von

*cis*- bzw. *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>LCI]<sup>m+</sup> (für Einzelheiten vgl. S. 1631). Eine Konfigurationsisomerisierung oktaedrischer Komplexe erfolgt allgemein immer dann, wenn die betreffenden Komplexe unter Erniedrigung der Koordinationszahl des Metallzentrums in trigonal-bipyramidale Komplexfragmente sowie Liganden dissoziieren, und die Fragmente den abgespaltenen Liganden an anderer Stelle des Koordinationspolyeders wieder addieren (Entsprechendes gilt z. B. auch für tetraedrische, in trigonal-planare Fragmente und Liganden dissoziierende Komplexe; vgl. S. 438). Beispiele für isomerisierende oktaedrische Koordinationsverbindungen stellen etwa die in Wasser konfigurationslabilen Aqua-Komplexe des Typs *cis*- bzw. *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>L(H<sub>2</sub>O)]<sup>m+</sup> dar (L z. B. H<sub>2</sub>O). Auch beobachtet man häufig *cis-trans*- sowie Spiegelbild-Isomerisierungen im Falle oktaedrischer Komplexe, die wie *cis*-[Co(diars)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>(OH)(NH<sub>3</sub>)]<sup>2+</sup> oder Λ-[Co(acac)<sub>3</sub>] zweizählige Liganden enthalten und unter Spaltung einer koordinativen Bindung des zweizähligen Liganden in das geforderte trigonal-bipyramidale-Strukturierte Zwischenprodukt übergehen können (für die betreffenden Verbindungsbeispiele konnte die zwischenzeitliche Abdissoziation eines einzähligen Liganden ausgeschlossen werden).

Gestattet andererseits der vorliegende X/Nu-Austauschmechanismus wie der der assoziativ aktivierten nucleophilen Substitutionen an quadratisch-planaren Zentren (vgl. S. 1625) keine Konfigurationsänderung, so lässt sich eine stereochemische Komplexumwandlung wie folgt durch Hintereinanderschalten zweier Substitutionsreaktionen erzielen (s. Abb. 20.47)

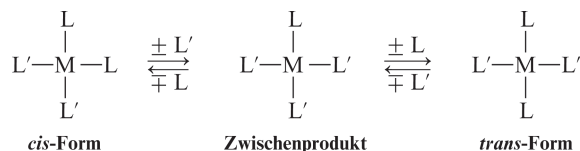


Abb. 20.47

Im vorliegenden Falle katalysiert mithin der Ligand L' die *cis-trans*-Isomerisierung des Komplexes *cis*-[ML<sub>2</sub>L'<sub>2</sub>], indem er zunächst einen Liganden L unter Bildung des Zwischenprodukts [MLL'<sub>3</sub>] substituiert. Anschließend wird L' durch L ersetzt und dadurch zurückgebildet. Bei diesem handelt es sich allerdings nicht um den in *cis*-Position zu L eingetretenen, sondern um einen in *trans*-Position zu L lokalisierten Liganden L'. In der besprochenen Weise wird etwa die *cis-trans*-Umlagerung von *cis*-[Pd(NR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], *cis*-[Pt(Me<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] bzw. *cis*-[Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] durch Amine NR<sub>3</sub>, Dimethylsulfan Me<sub>2</sub>S bzw. Trimethylphosphan PMe<sub>3</sub> katalysiert (die Zwischenprodukte [Pt(Me<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>Cl]Cl und [Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]Cl ließen sich unter geeigneten Bedingungen isolieren).

**Pseudorotationen.** Eine *cis-trans*-Isomerisierung quadratisch-planarer Komplexe kann auch ohne Spaltung und Knüpfung von Metall-Ligand-Bindungen durch intramolekulare Ligandenumordnung (Pseudorotation, vgl. S. 763, 893) auf dem Wege über eine Zwischenstufe mit tetraedrischer Ligandenanordnung erfolgen (vgl. hierzu Abb. 20.10). Allerdings sind die Aktivierungsbarrieren für derartige Prozesse meist sehr hoch, sodass die Pseudorotationen nicht mit messbarer Geschwindigkeit ablaufen. Nur im Falle einiger quadratisch-planarer Co(II)- und Ni(II)-Komplexe konnten bisher intermolekulare Ligandenanordnungen nachgewiesen werden (S. 450). Andererseits erfolgen stereochemische Umwandlungen von Komplexen mit fünf-, sieben- und achtzähligen Zentrum in der Regel rasch (S. 1574, 1578, 1579).

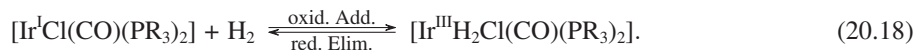
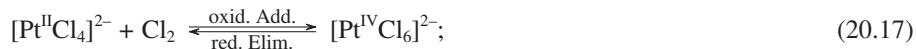
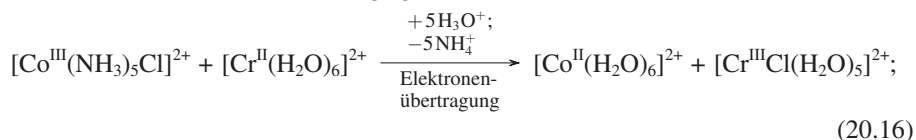
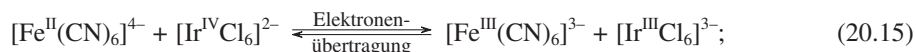
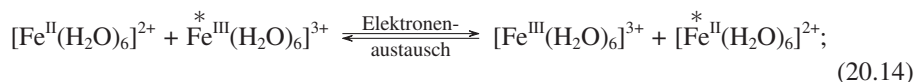
Hohe Pseudorotations-Aktivierungsbarrieren weisen nicht nur Komplexe mit vierzähligen, sondern in der Regel auch solche mit sechszähligen Zentrum auf. Ein möglicher Weg für eine intramolekulare stereochemische Umwandlung auch im Falle tetraedrischer, quadratisch-planarer oder oktaedrischer Komplexe besteht hier in deren Überführung in leicht pseudorotierende trigonal-bipyramidale Komplexe durch Ligandenassoziation oder -dissoziation. Allerdings sind



derartige Zwischenstufen meist so kurzlebig, dass sich kein Pseudorotationsgleichgewicht einstellen kann. Beispielsweise führt die saure Hydrolyse von  $cis$ -[Co(en)<sub>2</sub>LCl]<sup>m+</sup> zu einem anderen Produktverhältnis an  $cis$ - und  $trans$ -[Co(en)<sub>2</sub>L(H<sub>2</sub>O)]<sup>m+</sup> als die von  $trans$ -[Co(en)<sub>2</sub>LCl]<sup>m+</sup> (jeweils gleiches L), was sich mit der Bildung unterschiedlich konfigurierter, trigonal-bipyramidaler Reaktionszwischenstufen [Co(en)<sub>2</sub>L]<sup>(m-1)+</sup> erklären lässt (S. 1634), die sich offensichtlich wegen ihrer kurzen Lebensdauer nicht ineinander umwandeln.

### 3.3 Redoxreaktionen der Komplexe

Komplexreaktionen, die unter Änderung der Oxidationsstufe des Komplexzentrums ablaufen, sind äußerst zahlreich. Derartige Redoxprozesse können wie im Falle der nachfolgend aufgeführten Umsetzungen (20.14), (20.15) und (20.16) unter Übertragung (Transfer) von nicht bindenden (oder nahezu nicht bindenden) Elektronen eines Komplexzentrums zum Zentrum einer anderen Koordinationsverbindung erfolgen. Hierbei verbleiben die Redoxpartner teils ohne sichtbare chemische Änderung wie im Falle des »Elektronenaustausches« (20.14), teils unter Erhalt bzw. unter Umwandlung der Ligandensphäre wie im Falle der »Elektronenübertragung« (20.15) bzw. (20.16) als unabhängige Individuen, wobei sich die Koordinationszahlen der reagierenden Zentren in der Regel nicht ändern (s. unten). Vielfach beinhalten Redoxprozesse aber auch eine chemische Verknüpfung der Redoxpartner unter Bildung neuer chemischer Individuen und Änderung der Koordinationszahlen der reagierenden Zentren. Beispiele derartiger, als »oxidative Additionen« und »reduktive Eliminierungen« zu klassifizierende Umsetzungen (vgl. S. 423) bieten die nachfolgend wiedergegebenen Hin- und Rückreaktionen (20.17) und (20.18) (letztere, auf der rechten Seite liegende Gleichgewichte lassen sich durch »Herausfangen« von Cl<sub>2</sub> mit I<sup>-</sup> oder »Austreiben« von H<sub>2</sub> mit N<sub>2</sub> auf die linke Seite verschieben):



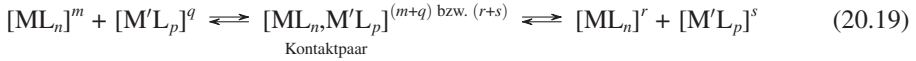
Im Zusammenhang mit den Mechanismen von Komplex-Redoxreaktionen, deren eingehende Forschung wir u. a. dem Chemiker Henry Taube (Nobelpreis 1983) verdanken, sollen zunächst Elektronentransfer-Prozesse (Kapitel 3.3.1), dann Redoxadditionen und -eliminierungen (3.3.2) behandelt werden.

#### 3.3.1 Elektronentransfer-Prozesse

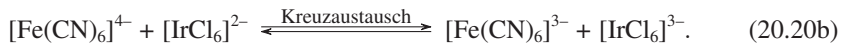
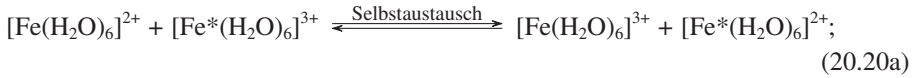
Man unterscheidet Elektronentransfer-Prozesse, bei denen ein oder mehrere Elektronen zwischen zwei sich begegnenden Komplexen ohne Änderung der Koordinationssphären ausgetauscht werden (»outer sphere Mechanismen«), und solche, bei denen der Elektronenaustausch erst nach Bildung eines zweikernigen Komplexes mit mindestens einem gemeinsamen Liganden in der ersten Koordinationssphäre erfolgt (»inner sphere Mechanismen«).

Outer sphere Redoxprozesse

Outer sphere Redoxprozesse verlaufen stereoselektiv unter Konfigurationserhalt auf dem Wege über »Kontaktpaare«, wie dies die folgende, die wahren Verhältnisse etwas vereinfachende Redoxgleichung (20.19) zum Ausdruck bringt ( $m, q, r, s =$  positive, negative, keine Ladungen:  $m + q = r + s$ )



Sind hierbei die Metalle gleich/ungleich, so liegen thermoneutrale/nicht-thermoneutrale Redoxprozesse vor, die man auch als Selbstaustauschprozesse/Kreuzaustauschprozesse bezeichnet, z. B.:



Die Tab. 20.17 gibt Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten einiger Einelektronen-Selbstaustauschprozesse in Wasser bei 25 °C wieder. Ersichtlicherweise überstreichen diese einen sehr weiten Bereich (nahezu 15 Zehnerpotenzen). Die kleinsten, im Nanosekundenbereich liegenden Selbstaustausch-Halbwertszeiten entsprechen hierbei diffusionskontrollierten, die größten, im Monatsbereich angesiedelte Halbwertszeiten sehr langsamen chemischen Reaktionen (vgl. hierzu Abb. 10.56).

**Tab. 20.17** Geschwindigkeitskonstanten  $k$  und Halbwertszeiten  $\tau$  einiger outer sphere Elektronentransfer-Prozesse in Wasser bei 25 °C. <sup>a, b, c</sup>

Redox-partner	$k$ [mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\tau_{c=1}$ [ca.]	Redox-partner	$k$ [mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\tau_{c=1}$ [ca.]	Redox-partner	$k$ [mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\tau_{c=1}$ [ca.]
[W(CN) <sub>8</sub> ] <sup>4-/3-</sup>	4 · 10 <sup>8</sup>	3 ns	[MnO <sub>4</sub> ] <sup>2-/1-</sup>	7 · 10 <sup>2</sup>	1 ms	[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+/3+</sup>	2	0.5 s
[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>3-/2-</sup>	2 · 10 <sup>5</sup>	5 μs	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-/3-</sup>	2 · 10 <sup>2</sup>	5 ms	[Ag(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>1+/2+</sup>	≈ 10 <sup>-1</sup>	≈ 10 s
[RuO <sub>4</sub> ] <sup>2-/1-</sup>	3 · 10 <sup>4</sup>	30 μs	[Ru(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+/3+</sup>	2 · 10 <sup>1</sup>	50 ms	[V(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+/3+</sup>	1 · 10 <sup>-2</sup>	100 s
Mo(CN) <sub>8</sub> <sup>4-/3-</sup>	3 · 10 <sup>4</sup>	30 μs	[Ce(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ] <sup>3+/4+</sup>	4	0.2 s	[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+/3+</sup>	2 · 10 <sup>-5</sup>	56 h
[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+/3+</sup>	8 · 10 <sup>2</sup>	1 ms	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+/3+</sup>	3	0.3 s	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+/3+</sup>	8 · 10 <sup>-6</sup>	92 d

- a Hydrate in saurem, Oxometallate im basischen Milieu; Ag<sup>1+/2+</sup> bei 0 °C.
- b Outer sphere Prozesse in MeCN: [Cr(bipy)<sub>3</sub>]<sup>0/1+</sup>:  $k = 2 \cdot 10^9$  [mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>] ( $\tau = 0.5$  ns); [Fe(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+/3+</sup>:  $4 \cdot 10^6$  (0.3 μs); [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+/3+</sup>:  $8 \cdot 10^6$  (0.1 μs); [Os(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+/3+</sup>:  $2 \cdot 10^7$  (0.05 μs). In DMSO, DMF: [Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sup>0/1+</sup>:  $6 \cdot 10^7$  (17 ns); [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>0/1+</sup>:  $6 \cdot 10^6$  (0.2 μs).
- c Inner sphere Prozesse in H<sub>2</sub>O: VOH<sup>2+</sup>/V<sup>2+</sup>:  $k = 0.003$  [mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>] ( $\tau = 333$  s); CrOH<sup>2+</sup>/Cr<sup>2+</sup>: 0.66 (1.5 s); CrCl<sup>2+</sup>/Cr<sup>2+</sup>: 11 (0.09 s); FeOH<sup>2+</sup>/Fe<sup>2+</sup>: 1000 (0.001 s); FeCl<sup>2+</sup>/Fe<sup>2+</sup>: 9.7 (0.10 s).

In analoger Weise wie in Wasser ist ein outer sphere Elektronenaustausch zwischen Redoxpartnern in anderen Medien möglich (Tab. 20.17, Anm. b). Auch beobachtet man gelegentlich einen Zweielektronenaustausch (z. B.  $Tl_{aq}^+ + Tl_{aq}^{3+} \rightleftharpoons Tl_{aq}^{3+} + Tl_{aq}^+$ ;  $k = 7 \cdot 10^{-5}$  mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>,  $\tau$  ca. 5.6 h). Des Weiteren existieren neben Elektronentransfer-Prozessen, bei denen die Zentren der zu oxidierenden und reduzierenden Komplexe ihre Oxidationsstufen um die gleiche Zahl von Einheiten ändern (»komplementäre Reaktionen«), auch solche, bei denen dies nicht der Fall ist (»nicht komplementäre Reaktionen«). Beispiele sind etwa:  $Tl_{aq}^{3+} + 2 Fe_{aq}^{2+} \rightleftharpoons Tl_{aq}^+ + 2 Fe_{aq}^{3+}$  bzw.  $Sn_{aq}^{2+} + 2 Fe_{aq}^{3+} \rightarrow Sn_{aq}^{4+} + 2 Fe_{aq}^{2+}$ . Wegen der Unwahrscheinlichkeit von »Dreierstößen« muss sich in letzten Fällen der Elektronentransfer in zwei Schritten unter Zwischenbildung eines Komplexes mit einem Zentrum in »ungewöhnlicher Oxidationsstufe« abwickeln (z. B.  $Tl^{3+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Tl^{2+} + Fe^{3+}$ ;  $Tl^{2+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Tl^+ + Fe^{3+}$ ). Die durch nicht komplementäre Reaktion erzeugten seltenen Oxidationsstufen lassen sich gegebenenfalls durch anwesende Reaktanden abfangen und dadurch eigenschaftsmäßig charakterisieren (z. B. reduziert

$\text{Sn}^{3+}$ , aber nicht  $\text{Sn}^{2+}$  den Komplex  $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$  rasch zu  $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{4-}$ , wodurch sich die intermediäre Existenz von  $\text{Sn}^{3+}$  sichtbar machen lässt).

Um die theoretische Deutung der outer sphere Elektronenübertragungen und der damit verbundenen Energiezustandsänderungen und Reaktionsgeschwindigkeiten hat sich insbesondere der in den USA lebende Physikochemiker Rudolph Arthur Marcus (Nobelpreis 1992) verdient gemacht. Auf die von ihm entwickelte »Marcus-Theorie« sei nachfolgend kurz eingegangen.

**Marcus-Theorie.** Maßgebend für die Geschwindigkeit der Selbstaustausch-Prozesse des Typs (20.20a) ( $\Delta G = 0$ ) ist die Größe der mit der Geschwindigkeitskonstanten bei gegebener Temperatur gemäß  $k \approx \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$  verknüpften freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  (vgl. S. 211). Sie setzen sich im Wesentlichen aus folgenden Anteilen zusammen: (i) Verlust an Bewegungsenergie  $\Delta G_{\text{Solvens}}^\ddagger$  der Redoxpartner und ihren äußeren Solvathüllen bei der Bildung des Kontaktpaars, (ii) Zunahme der elektrostatischen Abstoßungsenergie  $\Delta G_{\text{Abst.}}^\ddagger$  bei der Bildung des Kontaktpaars aus gleichgeladenen Ionen, (Umgekehrtes gilt für die ungleichgeladenen Ionen, (iii) Erhöhung der inneren Energie  $\Delta G_{\text{Aust.}}^\ddagger$  der Redoxpartner im Zuge des Elektronenaustausches. Da erstere Energieanteile in der Regel weniger von der Art der Komplexpartner abhängen, gehen die beachtlichen Geschwindigkeitsunterschiede der Prozesse des Typs (20.20a) auf letztere Energieanteile zurück:  $\Delta G^\ddagger = \Delta G_{\text{Solv.}}^\ddagger + \Delta G_{\text{Abst.}}^\ddagger + \Delta G_{\text{Aust.}}^\ddagger \approx \Delta G_{\text{Aust.}}^\ddagger$ . Der Anteil  $\Delta G_{\text{Aust.}}^\ddagger$  erwächst daraus, dass die M–L-Abstände während des rasch (in  $10^{-5}$  s) erfolgenden Elektronenaustausches praktisch gleich bleiben (»Frank-Condon-Prinzip«, vgl. S. 411). Unterscheiden sich demgemäß die ML-Bindungsabstände beider Redoxpartner des Selbstaustausches, so müssen sich diese im günstigsten Falle (kleinst mögliches  $\Delta G^\ddagger$ ) im Sinne der Abb. 20.48a durch Schwingungsanregung vor dem Elektronenaustausch auf gleiche mittlere Werte verändern<sup>26</sup> (Punkt ① der Abb. 20.48a). Ausgehend vom Gleichgewichtsabstand eines Redoxpartners ist der Elektronentransfer wegen des Frank-Condon-Prinzips nur als vertikaler Übergang unter Absorption eines Photons der Energie  $\lambda$  möglich (Punkt ② der Abb. 20.48a), wobei gilt:  $4\Delta G^\ddagger = \lambda$ . Mit wachsendem Unterschied  $\Delta d_{\text{ML}}$  der ML-Abstände in Reaktanden und Produkten verlangsamt sich gemäß Besprochenem der Elektronenaustausch, sofern die ML-Schwingungen durch vergleichbare Parabeln<sup>26</sup> darstellbar sind<sup>27</sup>.

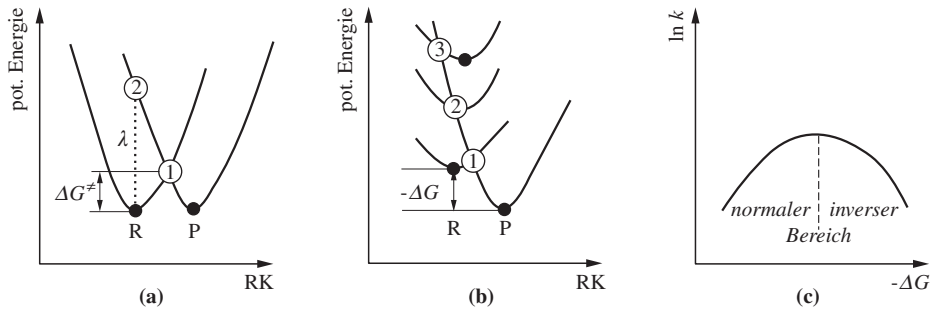
Für die Geschwindigkeiten der Kreuzaustauschprozesse des Typs (20.20b) ( $\Delta G \neq 0$ ) gilt die »Kreuzrelation« (»Marcus-Gleichung«):

$$k_{12} = \sqrt{k_{11} \cdot k_{22} \cdot K_{12} \cdot f},$$

worin  $k_{11}$  und  $k_{22}$  die Geschwindigkeitskonstanten der betreffenden Selbstaustauschprozesse,  $k_{12}$  bzw.  $K_{12}$  die Geschwindigkeits- bzw. Gleichgewichtskonstante der Kreuzaustauschprozesse und  $f$  ein von  $k_{11}$ ,  $k_{22}$  und  $k_{12}$  abhängiger Faktor (meist um 1) bedeuten. Hiernach wächst die Geschwindigkeit eines Kreuzaustauschprozesses mit dem exergonischen Charakter (wachsendes  $K_{12}$ ). Allerdings durchläuft die Kreuzaustauschgeschwindigkeit mit zunehmendem negativem  $-\Delta G$  nach einer – erst kürzlich experimentell bestätigten – Vorhersage von R. A. Marcus an der Stelle  $\Delta G = \lambda$  ein Maximum (vgl. Abb. 20.48c). Die Abb. 20.48b veranschaulicht diesen Sachverhalt:  $\Delta G^\ddagger$  ist beim Schnittpunkt ② beider Kurvenverläufe gleich 0 und darunter beim Punkt ①/darüber beim Punkt ③, bei welchem der rechte/linke Arm der Parabel von R

<sup>26</sup> In Abb. 20.48 wurde harmonisches Verhalten der ML-Schwingungen und damit ein parabolischer Verlauf der ML-Auslenkung als Funktion des ML-Abstandes vorausgesetzt. Nicht berücksichtigt ist in Abb. 20.48 das auf S. 1615 besprochene Kreuzungsverbot.

<sup>27</sup>  $\Delta d_{\text{ML}}$  hängt wesentlich mit der Änderung der d-Elektronenfiguration im Zuge der outer sphere Redoxprozesse zusammen. Große  $\Delta d_{\text{ML}}$ -Werte (kleine Elektronentransfargeschwindigkeiten, vgl. Tab. 20.17) sind die Folge der Besetzung antibindender  $e_g^*$ -MOs (vgl. S. 1619) beim Reduktionsschritt (z. B.  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+/3+}$  mit  $\Delta d_{\text{CrO}} = 0.20 \text{ \AA}$ :  $t_{2g}^3 \rightarrow t_{2g}^3 e_g^{*1}$ ;  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$  mit  $\Delta d_{\text{CoN}} = 0.22 \text{ \AA}$ :  $t_{2g}^6 \rightarrow t_{2g}^5 e_g^{*2}$  (die Elektronenspinänderung macht sich nach Berechnungen in vorliegendem Falle nicht in einer wesentlichen Erhöhung von  $\Delta G^\ddagger$  bemerkbar). Bei Besetzung von nichtbindenden  $t_{2g}^*$ -MOs bleibt demgegenüber  $\Delta d_{\text{ML}}$  klein (große Elektronentransfargeschwindigkeit; z. B.  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$  mit  $\Delta d_{\text{RuN}} = 0.04 \text{ \AA}$ :  $t_{2g}^5 \rightarrow t_{2g}^6$ ;  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+/3+}$  mit  $\Delta d_{\text{FeO}} = 0.13 \text{ \AA}$ :  $t_{2g}^4 e_g^{*2} \rightarrow t_{2g}^5 e_g^{*2}$ ).

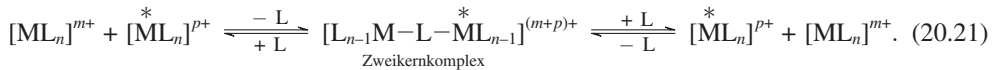


**Abb. 20.48** Thermoneutrale (a) und nicht-thermoneutrale (b) outer sphere Redoxreaktionen; Verlauf (c) von  $\ln k$  der Reaktionen (b) als Funktion von  $-\Delta G$  ( $\Delta G$  = freie Reaktionsenthalpie,  $\Delta G^\ddagger$  freie Aktivierungsenthalpie,  $k$  = Geschwindigkeitskonstante des Elektronenaustauschs; R und P symbolisieren den Gleichgewichtsabstand im Reaktanden und im Produkt; RK = Reaktionskoordinate).

den linken Arm der Parabel von P schneidet,  $> 0$ . Folgt die Geschwindigkeit bei nicht allzu exergonen Kreuzausaustauschprozessen nicht der Marcus-Gleichung, so ist der Elektronentransfer mit einer Elektronenspinumkehr bzw. einer Änderung der Metallkoordination verbunden oder es liegt kein outer sphere, sondern ein inner sphere Mechanismus vor.

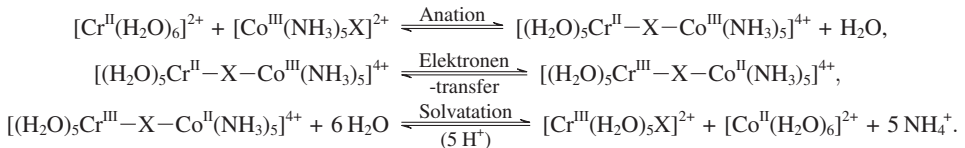
### Inner sphere Redoxprozesse

Inner sphere Redoxprozesse erfolgen stereospezifisch oder -unspezifisch gemäß folgender, die wahren Verhältnisse vereinfachenden Gleichung (20.21) über einen »Zweikernkomplex«, der zunächst aus den Redoxpartnern im Zuge eines Substitutionsprozesses entsteht (entsprechende Gleichungen gelten für unterschiedliche Redoxpartner):



Inner sphere Redoxprozesse wickeln sich neben outer sphere Prozessen ab, falls die Geschwindigkeit beider Prozesse vergleichbar ist. Ist sie wesentlich größer, so bestimmen inner sphere Prozesse den Redoxvorgang ausschließlich. Die Geschwindigkeitskonstanten der inner sphere Reaktionen umfassen dabei einen ähnlich großen Bereich wie jene der outer sphere Umsetzungen (vgl. hierzu Tab. 20.17, Anm. c).

Ein typisches Beispiel für einen inner sphere Redoxvorgang bietet etwa die Oxidation von  $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  mit  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  ( $\text{X}^- = \text{Hal}^-, \text{NCS}^-, \text{N}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{CH}_3\text{COO}^-$  usw.). Hier ermöglicht der substitutionslabile Aqua-Komplex des zweiwertigen Chroms (vgl. S. 1631) die rasche Bildung eines dinuklearen Komplexes, der – nach Elektronentransfer – einer sauren Hydrolyse am nunmehr zweiwertigen, substitutionslabilen Cobalt unterliegt:



Der Elektronenübergang von Cr(II) nach Co(III) ist im vorliegenden Falle mit einem Ligandenwechsel von Co(III) und Cr(II) verbunden. Ein derartiger Austausch stellt jedoch keine Voraussetzung für einen inner sphere Mechanismus dar. Auch sind Redoxprozesse bekannt, bei denen der Elektronentransfer mit der Bildung eines mehrfach verbrückten Komplexes verbunden ist (z. B. zwei Azidbrücken im Falle des Redoxpaares  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/[\text{Cr}(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$ ).

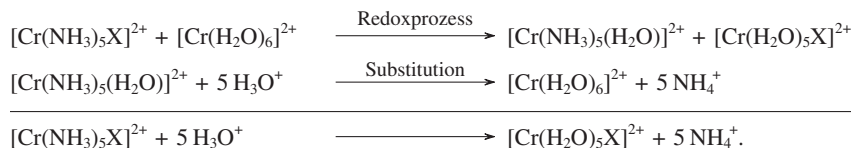
Bei inner sphere Prozessen kann sowohl die Bildung oder Spaltung des Zweikernkomplexes geschwindigkeitsbestimmend sein als auch die Elektronenübertragung, welche ihrerseits zum

Teil in einer Stufe (Elektronentransfer von Metall- zu Metallzentrum), zum Teil in zwei Stufen verläuft (Elektronentransfer vom Komplexzentrum zum Brückenliganden und dann weiter zum anderen Zentrum).

Ist die Elektronenübertragung geschwindigkeitsbestimmend wie im Falle der Oxidation von  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  mit  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  (s. oben), so hängt die Reaktionsgeschwindigkeit ähnlich wie bei outer sphere Prozessen von der Größe des Unterschieds  $\Delta r$  der ML-Abstände in den oxidierten und reduzierten Formen der Redoxpartner ab. Darüber hinaus spielt die Lewis-Basizität der Brückenliganden und die Lewis-Acidität der Metallzentren eine Rolle. Z. B. erfolgt die Oxidation von  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (weiches  $\text{Cr}^{2+}$ ) oder  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  (sehr weiches  $\text{Co}^{3+}$ ) mit  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  zunehmend langsamer wenn X = Halogen im Oxidationsmittel durch ein leichteres, d. h. härteres Halogen ersetzt wird. Hierbei ist die Geschwindigkeitsabstufung im zweiten Reaktionsfalle so drastisch, dass der Komplex  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$  bereits rascher nach einem outer sphere Mechanismus oxidiert wird. Andererseits sinkt die Geschwindigkeit der Oxidation von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (hartes  $\text{Fe}^{2+}$ ) mit  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  umgekehrt bei Substitution von X = Halogen durch ein schwereres, d. h. weiches Halogen.

Ist andererseits die Bildung des dinuklearen Komplexes wie im Falle der Oxidation von  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  mit  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  geschwindigkeitsbestimmend, dann sind die Redoxgeschwindigkeiten den Substitutionsgeschwindigkeiten des substitutionslabileren Komplexpartners ähnlich (für  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  gilt:  $k_{\text{redox}} \approx k_{\text{subst.}} \approx 10^2 \text{ s}^{-1}$ ). Ist schließlich die Spaltung des dinuklearen Komplexes geschwindigkeitsbestimmend, so lässt sich der betreffende Zweikernkomplex gegebenenfalls sogar in Substanz isolieren (z. B.  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow [(\text{NC})_5\text{Co}^{\text{III}}\text{NCFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{6-} + \text{H}_2\text{O}$ ).

Inner sphere Redoxprozesse können für den raschen Ablauf von Komplexsubstitutionen von Bedeutung sein, wenn ein Komplex substitutionsinert, ein daraus erhältlicher Komplex anderer Oxidationsstufe aber substitutionslabil ist. Spuren letzterer Koordinationsverbindung wirken dann katalytisch. Ein Beispiel bietet etwa die durch  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  katalysierte saure Hydrolyse von  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  (X = Halogen):



### 3.3.2 Redoxadditionen und -eliminierungen

Unter Redoxadditionen bzw. -eliminierungen der Übergangsmetall-Komplexe versteht man im Allgemeinen Reaktionen des Typs (20.22), nämlich  $\alpha$ -(1,1-)Additionen ( $\rightarrow$ oxidative Additionen $\leftarrow$ ) von Verbindungen XY an das Zentrum eines Komplexes  $[\text{ML}_n]$  unter Erhöhung der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des Zentralmetalls bzw.  $\alpha$ -(1,1-)Eliminierungen ( $\rightarrow$ reduktive Eliminierungen $\leftarrow$ ) von Verbindungen XY aus einem Komplex  $[\text{ML}_n\text{XY}]$  unter Erniedrigung der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des Zentralmetalls ( $p$  meist =  $m + 2$ ):

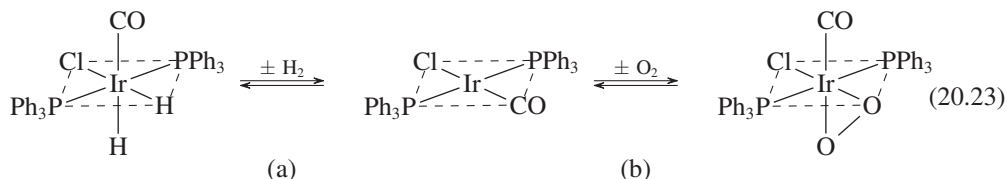


Nachfolgend sei auf Redoxreaktionen des Typus (20.22), welche bei vielen, durch Übergangsmetallkomplexe katalysierten Prozessen (z. B. Hydrierung oder Hydroformylierung von Olefinen) eine wichtige Rolle spielen, näher eingegangen.

#### Oxidative Additionen

Beispiele für Verbindungen X–Y, die sich gemäß (20.22) unter Spaltung der XY-Einfachbindung und Knüpfung neuer MX- und MY-Bindungen an  $[\text{ML}_n]$  addieren (Einschieben von

$ML_n$  in die  $\sigma$ -Bindung von  $X-Y$ , vgl. S. 423) sind u. a.  $H-H$ ,  $Hal-Hal$ ,  $RS-SR$ ,  $H-Y$  (Y z. B.  $Hal$ ,  $OR$ ,  $OAc$ ,  $SR$ ,  $NR_2$ ,  $PR_2$ ,  $CN$ ,  $C_5H_5$ ,  $SiR_3$ ,  $B_5H_8$ ),  $R-I$ ,  $Ac-Cl$ ,  $NC-CN$ ,  $R_3Si-Cl$ ,  $Ph_2B-Cl$ ,  $Cl-HgCl$ . In analoger Weise lassen sich Verbindungen  $X=Y$  wie  $O=O$ ,  $O=SO$ ,  $S=CS$ ,  $RN=CNR$ ,  $O=C(CF_3)_2$ ,  $F_2C=CF_2$ ,  $RC\equiv CR'$  an Komplexe  $ML_n$  unter Ausbildung eines Komplexes mit dreigliedrigem  $MXY$ -Ring addieren (Einschieben von  $ML_n$  in die  $\pi$ -Bindung von  $X=Y$ ). Eingehender untersucht wurden Redoxprozesse des Typs (20.22) im Falle von Komplexen mit  $d^6$ -,  $d^8$ - und  $d^{10}$ -konfigurierten Zentren (insbesondere  $Fe^0/Ru^0/Os^0(d^8)$ ),  $Rh^I/Ir^I(d^8)$ ,  $Pd^{II}/Pt^{II}(d^8)$ ,  $Ni^0/Pd^0/Pt^0(d^{10})$ ). Als besonders wichtiges Studienobjekt sei hier der quadratisch gebaute,  $d^8$ -konfigurierte  $Ir(I)$ -Komplex *trans*- $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$  («Vaska Komplex») genannt, dessen Reaktionen mit molekularem Wasserstoff und Sauerstoff als Beispiele für oxidative Additionen nachfolgend formuliert sind:



Die Redoxadditionen verlaufen in der Regel so, dass das Metallzentrum des Reaktionsprodukts edelgaskonfiguriert ist (vgl. 18-Elektronenregel, S. 1620). Infolgedessen addieren quadratisch-planar koordinierte Komplexe  $ML_4$  mit  $d^8$ -konfigurierten Zentren  $M$  (8 d-Elektronen + 8 Ligandenelektronen = 16 Außenelektronen) den Partner  $XY$  glatt unter Bildung von  $d^6$ - $[ML_4XY]$  (6 + 12 = 18 Außenelektronen), während sich vor (bzw. während bzw. nach) der Addition von  $XY$  an tetraedrisch koordinierte Komplexe  $[ML_4]$  mit  $d^{10}$ -konfigurierten Zentren  $M$  (10 + 8 = 18 Außenelektronen) ein Ligand vom Komplex abspalten muss (Bildung von  $[ML_3XY]$  mit 8 + 10 = 18 Außenelektronen des Komplexzentrums; die Ligandeneliminierung kann z. B. thermisch oder photochemisch induziert werden).

Ohne Ligandeneliminierung setzen sich etwa  $[Ir^I Cl(CO)(PPh_3)_2]$  oder  $[Rh^I Cl(PPh_3)_3]$  mit Oxidationsmitteln wie  $H_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $O_2$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $MeI$ ,  $MeCOCl$ ,  $R_3SiH$  zu  $[Ir^{III} ClXY(CO)(PPh_3)_2]$  oder  $[Rh^{III} ClXY(PPh_3)_3]$  um (vgl. (20.23)). Ligandeneliminierung beobachtet man andererseits bei der oxidativen Addition von  $I_2$  an  $[Ru^0(CO)_3(PPh_3)_2]$  (Bildung von  $[Ru^{III}_2(CO)_2(PPh_3)_2]$ ), von  $HgCl_2$  an  $[Mo^0(CO)_4(bipy)]$  (Bildung von  $[Mo^{II} Cl(HgCl)(CO)_3(bipy)]$ ) oder von  $(CF_3)_2C=O$  an  $[Pt^0(PPh_3)_4]$  (Bildung von  $[Pt^{II}((CF_3)_2CO)(PPh_3)_2]$ ).

Wie bereits an anderer Stelle (S. 423f) angedeutet wurde, können  $\alpha$ -Additionen auf unterschiedlichen Reaktionswegen ablaufen. Im Falle oxidativer Additionen von  $XY$  an Übergangsmetallkomplexe sind insbesondere drei Mechanismen zu berücksichtigen.

(i) *Konzertierte XY-Addition.* Die Bildung von  $L_nMH_2$  aus  $L_nM$  und  $H_2$  erfolgt in der Regel auf dem Wege über ein Wasserstoffmolekül-Addukt (vgl. S. 1554). Seiner Bildung liegen Wechselwirkungen des elektronenbesetzten  $\sigma$ -Orbitals des Wasserstoffs mit einem elektronenleeren Orbital des Komplexzentrums sowie eines elektronenbesetzten Metall-d-Orbitals geeigneter Symmetrie mit dem elektronenleeren  $\sigma^*$ -Orbital des Wasserstoffs zugrunde (vgl. S. 2072). Mit zunehmendem Transfer von Metallelektronen in letzteres Orbital wird die  $HH$ -Bindung in wachsendem Maße geschwächt und schließlich gespalten (vgl. hierzu Erhaltung der Orbital-symmetrie, S. 439). Ein Beispiel für eine derartige »Hydrierung« bietet die Reaktion (20.23a). In analoger Weise wie  $H_2$  vermögen sich andere Elementwasserstoff-Gruppen (z. B.  $H-Cl$ ,  $H-NR_2$ ,  $H-SiR_3$ ) oder auch Element-Element-Gruppen, die nicht allzu elektronegativer sind, synchron an »ungesättigte« Komplexzentren zu addieren. Charakteristisch für konzertierte  $XY$ -Additionen ist die Bildung von Produkten, in welchen die Liganden  $X$  und  $Y$  stereoselektiv in *cis*-Stellung zueinander stehen. Auch erfolgt die oxidative Addition unter Retention der Konfiguration, falls  $XY$  ein asymmetrisches  $X$ - oder  $Y$ -Zentrum aufweist.

(ii) Nichtkonzertierte XY-Addition über Ionen. Setzt man  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  mit HBr nicht in unpolaren, sondern polaren Medien um, in welchen Bromwasserstoff dissoziiert vorliegt, so verläuft die Produktbildung nicht unter konzertierter, sondern unter stufenweiser, stereounselektiver (*cis*- sowie *trans*-) HBr-Addition auf folgendem Wege:



Vielfach wirken auch Komplexe hinsichtlich der Reaktanden XY nicht – wie im besprochenen Beispiel – als Elektrophile, sondern als Nucleophile. So reagiert beispielsweise  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  mit MeI gemäß



Optisch aktive Alkylreste erfahren hierbei erwartungsgemäß (S. 437) eine Konfigurationsumkehr.

(iii) Nichtkonzertierte XY-Addition über Radikale. Man beobachtet ferner radikalische Additionen von Organylhalogeniden an Komplexe  $\text{ML}_n$ , wobei Radikalketten- sowie andere Mechanismen aufgefunden werden ( $\text{L}_n\text{M} + \text{R}^\cdot \longrightarrow \text{L}_n\text{MR}^\cdot$ ;  $\text{L}_n\text{MR}^\cdot + \text{RX} \longrightarrow \text{L}_n\text{MRX} + \text{R}^\cdot$  bzw.  $\text{L}_n\text{M} + \text{RX} \longrightarrow \text{L}_n\text{MX}^\cdot + \text{R}^\cdot \longrightarrow \text{L}_n\text{MXR}$ ).

## Reduktive Eliminierungen

Reduktive Eliminierungen sind als Umkehrungen der oxidativen Additionen (S. 423) häufig mit einem Übergang koordinativ-gesättigter Komplexe in einen koordinativ ungesättigten Zustand verbunden und aus diesem Grunde thermodynamisch weniger begünstigt. Die Lage des Gleichgewichts (20.22) hängt im einzelnen von der Natur der abzuspaltenden Gruppe XY sowie von der Art des Zentralmetalls und der Liganden im verbleibenden Komplexfragment  $\text{ML}_n$  ab (auch das Reaktionsmedium spielt eine gewisse Rolle). Was die abzuspaltenden Gruppen XY betrifft, so erhöhen starke Bindungen zwischen X und Y die Tendenz für reduktive Eliminierungen. Infolgedessen sind viele oxidative Additionen u. a. von  $\text{H}_2$  ( $\sigma$ -Bindungsenergie =  $436 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) oder von Sauerstoff ( $\pi$ -Bindungsenergie ca.  $300 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) reversibel (vgl. Gl. (20.23b)). Andererseits nimmt die Stabilität höherer Oxidationsstufen beim Übergang von den leichteren zu den schwereren Übergangsmetallen einer Elementgruppe zu, weshalb etwa Rh(III)-Komplexe leichter unter reduktiver Eliminierung zerfallen als Ir(III)-Komplexe. Schließlich erhöhen Liganden, welche Elektronen vom Metall abziehen oder die sehr sperrig sind, die Tendenz eines Komplexes  $\text{L}_n\text{MXY}$  zur reduktiven Eliminierung von XY; denn höher oxidierte bzw. höher koordinierte Zentren M in  $\text{L}_n\text{MXY}$  werden mit abnehmender Elektronendichte des Metalls und wachsendem Raumbedarf der Liganden destabilisiert.

Beispielsweise addiert sich Sauerstoff an  $[\text{IrI}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  irreversibel, an  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  jedoch reversibel (vgl. Gl. (20.23b)), da der Halogenligand in letzterem Komplex elektronegativer, das Zentralmetall somit positiver ist. Des weiteren erhöht sich die Tendenz zur reduktiven Eliminierung von HOAc aus  $[\text{IrHCl}(\text{OAc})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  unter Bildung von  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  beim Ersatz von  $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$  durch den elektronegativeren Liganden  $\text{PPh}_3$  oder sperrigeren Liganden  $\text{PEt}^t\text{Bu}_2$ .

Mechanistisch erfolgen die reduktiven Eliminierungen auf den gleichen Wegen wie die oxidativen Additionen (Prinzip der mikroskopischen Reversibilität, vgl. S. 210).

# Literatur zu Kapitel XX

## Bau und Stabilität der Übergangsmetallkomplexe

### [1] Die Komplexbestandteile

Allgemein. Compr. Coord. Chem. I/II (vgl. Vorwort); Compr. Organomet. Chem. I/II/III (vgl. Vorwort); L. H. Gade: »Koordinationschemie«, Wiley-VCH, Weinheim 1998; F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann: »Advanced Inorganic Chemistry«, 6. Edition, Wiley, New York 1999; N. N. Greenwood, A. Earnshaw: »Chemistry of the Elements«, 2. Edition, Pergamon, Oxford 1998; Ch. Eilshenbroich: »Organometalchemie«, 5. Edition, Teubner, Wiesbaden 2005. – Liganden. E. I. Stiefel (Hrsg.): »Dithiolene Chemistry – Synthesis, Properties, and Applications«, Progr. Inorg. Chem. **52** (2004) 1–681; G. Hogarth: »Transition Metal Dithiocarbamates«, Progr. Inorg. Chem. **53** (2005) 71–562; C. N. R. Rao et al.: »Offene Metallcarboxylat-Architekturen«, Angew. Chem. **116** (2004) 1490–1521; Int. Ed. **43** (2004) 1466. Vgl. hierzu auch Kap. XXXII. – Chiralität. U. Knof, A. v. Zelewsky: »Prädeterminierte Chiralität an Metallzentren«, Angew. Chem. **111** (1999) 312–333; Int. Ed. **38** (1999) 302; H. Brunner: »Optisch aktive Metallorganische Verbindungen der Übergangsmetalle mit chiralem Metallatom«, Angew. Chem. **111** (1999) 1248–1263; Int. Ed. **38** (1999) 1194. – Clusterverbindungen. T. F. Fässler: »Elementpolyeder als Bausteine in der Chemie«, Angew. Chem. **113** (2001) 4289–4293; Int. Ed. **40** (2001) 4161; mehrere Reviews: »Low valent metal clusters – an overview«, Coord. Chem. Rev. **143** (1995) 1–678; W. A. Nugent, J. M. Mayer: »Metal-Ligand Multiple Bonds«, Wiley 1988; F. A. Cotton, R. A. Walton: »Multiple Bonds between Metal Atoms«, 2. Edition, Clarendon, Oxford 1993; M. H. Chisholm, A. M. MacIntosh: »Linking Multiple Bonds between Metal Atoms: Clusters, Dimers of ‚Dimers‘, and Higher Ordered Assemblies«, Chem. Rev. **105** (2005) 2949–2976; T. G. Gray: »Hexanuclear and higher nuclearity clusters of the groups 4–7 metals with stabilizing  $\pi$ -donor Ligands«, Coord. Chem. Rev. **243** (2003) 213–235. D. L. Kepert, K. Vrieze: »Compounds of the Transition Elements Involving Metal-Metal-Bonds«, Compr. Inorg. Chem. **4** (1973) 197–354; J. P. Collman, R. Boulatov: »Heterodinucleare Übergangsmetallkomplexe mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen«, Angew. Chem. **114** (2002) 4120–4134; Int. Ed. **41** (2002) 3948; L. H. Gade: »Starke polare Metall-Metall-Bindungen in Heterodimetall-Komplexen des Early-Late-Typs«, Angew. Chem. **112** (2000) 2768–2789; Int. Ed. **39** (2000) 2658; B. F. G. Johnson, J. Lewis: »Transition-Metal-Molecular Clusters«, Adv. Inorg. Radiochem. **24** (1981) 225–355; M. D. Morse: »Clusters of Transition-Metal Atoms«, Chem. Rev. **86** (1986) 1049–1109; R. J. H. Clark: »Syntheses, Structure, and Spectroscopy of Metal-Metal Dimers, Linear Chains, and Dimer Chains«, Chem. Soc. Rev. **19** (1990) 107–131; B. F. G. Johnson (Hrsg.): »Transition Metal Clusters«, Wiley, Chichester 1980; G. Schmid (Hrsg.): »Clusters and Colloids«, VCH, Weinheim 1994; »Nanoparticles – From Theory to Applications«, Wiley-VCH Weinheim 2004; B. Hartke: »Strukturübergänge in Clustern«, Angew. Chem. **114** (2002) 1534–1554; Int. Ed. **41** (2002) 1468. – Bioanorganische Chemie, Medizin. W. Keim, B. Schwederski: »Bioanorganische Chemie«, 2. Edition, Teubner, Stuttgart 1995; R. W. Hay: »Bio-Inorganic Chemistry«, Elli Horwood, Chichester 1991; J. W. Steed, J. L. Atwood: »Supramolecular Chemistry«, Wiley, Chichester 2000; Z. Guo, P. J. Sadler: »Metalle in der Medizin«, Angew. Chem. **111** (1999) 1610–1630; Int. Ed. **38** (1999) 1512; K. Severin, R. Bergs, W. Beck: »Biometallorganische Chemie – Übergangsmetallkomplexe mit  $\alpha$ -Aminosäuren und Peptiden«, Angew. Chem. **110** (1998) 1722–1743; Int. Ed. **37** (1998) 1634; R. Holm, E. I. Solomon (Hrsg.): »Biometric Inorganic Chemistry«, Chem. Rev. **104** (2004) 347–1200; W. Beck, K. Severin: »Biometallorganische Chemie«, Chemie in unserer Zeit **36** (2002) 356–365; G. Jaonen (Hrsg.): »Bioorganometallics«, Wiley 2005. Vgl. auch Anm. [2–6].

### [2] Der räumliche Bau der Komplexe

Bücher. R. J. Gillespie: »Molecular Geometry«, Van Nostrand Reinhold, London 1992; R. J. Gillespie, E. A. Robinson: »Elektronendomänen und das VSEPR-Modell der Molekülgeometrie«, Angew. Chem. **108** (1996) 539–560; Int. Ed. **35** (1996) 495; R. J. Gillespie: »Improving an understanding of molecular geometry and the VSEPR model through the ligand close packing model and the analysis of electron density distributions«, Coord. Chem. Rev. **197** (2000) 51–69; D. L. Kepert: »Inorganic Stereochemistry«, Springer Berlin 1982; »Coordination Numbers and Geometries«, Comprehensive Coord. Chem. **1** (1987) 32–107; M. Kaupp: »Nicht-VSEPR-Strukturen und chemische Bindung in  $d^0$ -Systemen«, Angew. Chem. **113** (2001) 3642–3677; Int. Ed. **40** (2001) 3534; G. S. McGrady, A. J. Downs: »Molecules with hydride and alkyl ligands and including  $d^0$  transition metal clusters: problem cases for the simple VSEPR-model«, Coord. Chem. Rev. **197** (2000) 95–124. – Spezielle Aspekte. J. C. Bailar, jr.: »Some special Aspects of the Stereochemistry of Coordination Compounds«,



Coord. Chem. Rev. **100** (1990) 1–27; W. Preetz, G. Peters, D. Bublitz: »Preparation and Spectroscopic Investigation of Mixed Octahedral Compounds and Clusters«, Chem. Rev. **96** (1996) 977–1025; K. Seppelt: »Nonoctahedral structures« Acc. Chem. Res. **36** (2003) 147–153; I. R. Beattie: »Eine kritische Bewertung der experimentellen Daten über Molekülstrukturen und Spektren der Halogenide, Oxide und Hydride der s-, d- und f-Block-Elemente«, Angew. Chem. **111** (1999) 3494–3507; Int. Ed. **38** (1999) 3294; M. Hargittai: »Molecular Structure of Metal Halides«, Chem. Rev. **99** (1999) 2233–2301; Ch. C. Cummins: »Three-Coordinate Complexes of Hard Ligands: Advances in Synthesis, Structures and Reactivity«, Progr. Inorg. Chem. **47** (1998) 685–836; M. Peruzzini, I. Delos Rios, A. Romerosa: »Coordination Chemistry of Transition Metals with Hydrogenchalkogenide and Hydrochalkogenido Ligands«, Progr. Inorg. Chem. **49** (2001) 169–454.

## Bindungsmodelle der Übergangsmetallkomplexe

### [3] Valenzstruktur-Theorie der Komplexe

L. Pauling (Übers.: H. Noller). »Die Natur der chemischen Bindung« Verlag Chemie, Weinheim 1976; P. Hoffmann, S. Shaik, P. C. Hiberty: »A Conversation on VB vs MO Theory: A Never-Ending Rivalry«, Acc. Chem. Res. **31** (2003) 739–749.

### [4] Ligandenfeld-Theorie der Komplexe

B. N. Figgis: »Ligand Field Theory« in *Comprehensive Coord. Chem.* Pergamon, Oxford 1987, 213–279; H. L. Schläfer, G. Gliemann: »Einführung in die Ligandenfeldtheorie«, Akad. Verlagsges., Wiesbaden 1980 (vgl. auch: »Basic Principles of Ligand Field Theory«, Wiley, New York 1969); J. K. Burdett: »A New Look at Structure and Bonding in Transition Metal Complexes«, Adv. Inorg. Radiochem. **21** (1978) 113–146; F. Kober: »Grundlagen der Komplexchemie«, Sauerländer, Frankfurt 1979; C. K. Jørgensen: »Modern Aspects of Ligand Field Theory«, North-Holland Publ., Amsterdam 1971; T. M. Dunn, E. S. McClure, R. G. Pearson: »Some Aspects of Ligand Field Theory«, Harper, New York 1965; C. J. Ballhausen: »Introduction to Ligand Field Theory«, McGraw-Hill, New York 1962; J. K. Beattie: »Dynamics of Spin Equilibria in Metal Complexes«, Adv. Inorg. Chem. **32** (1988) 2–53; S. Alvarez, J. Cirera: »Hoch oder niedrig? Zur Erlaubtheit von Spinzuständen in der Übergangsmetallchemie«, Angew. Chemie **118** (2006) 3078–3087; Int. Ed. **45** (2006) 3012.

### [5] Isolobal-Prinzip

R. Hoffmann: »Brücken zwischen Anorganischer und Organischer Chemie«, Angew. Chem. **94** (1982) 725–808; Int. Ed. **21** (1982) 711; F. G. A. Stone: »Metall-Kohlenstoff- und Metall-Metall-Mehrfachbindungen als Liganden in der Übergangsmetallchemie: Die Isolobalbeziehung«, Angew. Chem. **96** (1984) 85–96; Int. Ed. **23** (1984) 89.

## Reaktionsmechanismen der Übergangsmetallkomplexe

### [6] Nucleophile Substitutionsreaktionen der Komplexe

Bücher. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): »Reaction Mechanisms«, *Comprehensive Coordination Chemistry* **1** (1987) 281–384; M. L. Tobe: »Reaktionsmechanismen der Anorganischen Chemie«, Verlag Chemie, Weinheim 1976; J. P. Candlin, K. A. Taylor, D. T. Thompson: »Reactions of Transition-Metal Complexes«, Elsevier, London 1968; R. G. Wilkins: »The Study of Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes«, Allyn and Bacon, Boston 1974; F. Basolo, R. G. Pearson: »Mechanismen in der anorganischen Chemie«, Thieme, Stuttgart 1973; J. O. Edwards (Hrsg.): »Inorganic Reaction Mechanisms«, Progr. Inorg. Chem. **13** (1970) 1–347; **17** (1972) 1–580; S. J. Lippard (Hrsg.): »An Appreciation of Henry Taube«, Progr. Inorg. Chem. **30** (1983) 1–519; M. V. Twigg (Hrsg.): »Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions«, Plenum, New York, 6 Bände, 1983–1989; A. G. Sykes: »Advances in the Mechanisms of Inorganic and Bioinorganic Reactions«, Academic, London 1982 (Bd. 1), 1983 (Bd. 2), 1985 (Bd. 3), 1986 (Bd. 4); E. C. Constable: »Metals and Ligand Reactivity«, VCH, Weinheim 1996. – Spezielle Aspekte. G. A. Lawrance: »Leaving Groups on Inert Metal Complexes with Inherent or Induced Lability«, Adv. Inorg. Chem. **34** (1989) 145–194; P. van Eldik, C. D. Hubbard: »Aufklärung anorganischer Reaktionsmechanismen. Anwendung von Hochdruck. Teil I: Grundlagen/Thermisch induzierte Reaktionen; Teil II: Elektronentransfer/Photo- und strahlungsinduzierte Reaktionen«, *Chemie in unserer Zeit* **34** (2000) 240–253; 306–317; R. A. Marus: »Elektronentransferreaktionen in der Chemie – Theorie und Experiment« Angew. Chem. **105** (1993) 1161–1172; Int. Ed. **32** (1993) 1111; F. S. Lincoln, A. E. Merbach: »Substitution Reactions of Solvated Metal Ions«, Adv. Inorg. Chem. **42** (1995) 2–88; P. C. Ford

(Hrsg.): »Inorganic Reaction Mechanisms, an appreciation of Henry Taube in his 90th year«, *Coord. Chem. Rev.* **249** (2005) 273–516; R. van Eldik, C. D. Hubbard (Hrsg.): »Inorganic Reaction Mechanisms«, *Adv. Inorg. Chem.* **54** (2003) 1–461; R. van Eldik (Hrsg.): »Redox-active Complexes«, *Adv. Inorg. Chem.* **56** (2004) 1–260.