

Kapitel 8 MO-Verbindungen der Übergangsmetalle - Bindungsverhältnisse und Strukturen

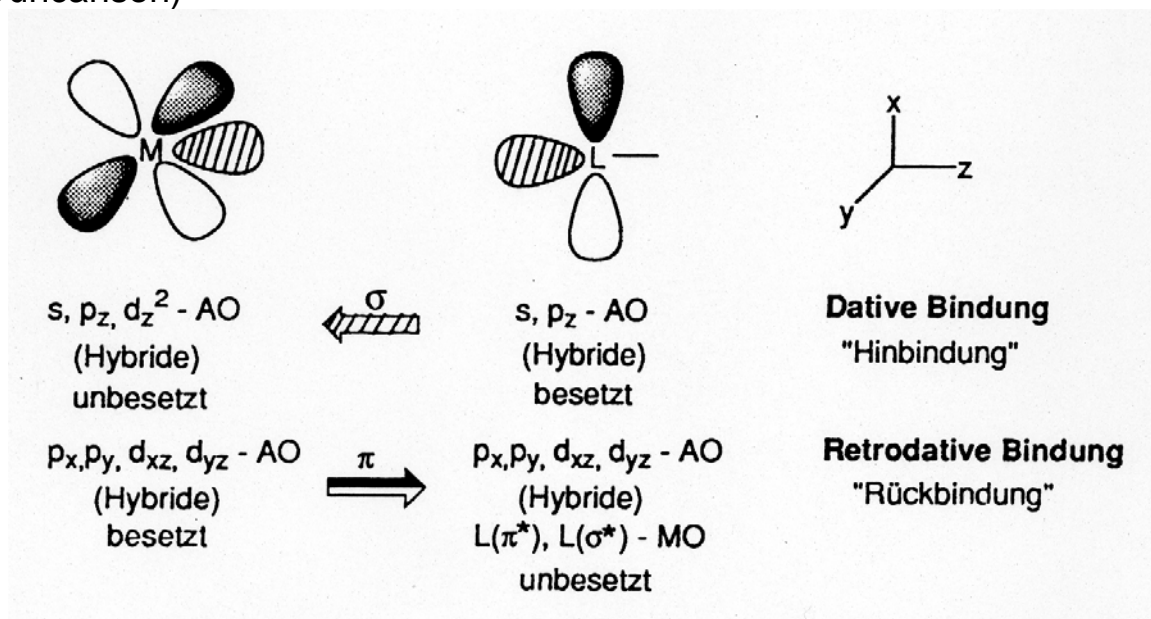
8.1 Vergleich Hauptgruppen-Nebengruppen

Hauptgruppen (p-Block)	Nebengruppen (d-Block) ^a
Bindigkeit: entsprechend der 8-n-Regel (Ausnahme: hypervalente Verbindungen)	Koordinationszahlen: nahezu beliebig mit Schwerpunkt auf 4 und 6.
Koordinationspolyeder: ergeben sich aus der optimalen geometrischen Anordnung von Liganden und freien Elektronenpaaren.	Koordinationspolyeder: ergeben sich aus der optimalen geometrischen Anordnung der Liganden.
Modelle: VB + Hybridisierung (nur für leichte Atome) VSEPR - MO-Theorie	Modelle: VB-Modell - Kristallfeld- oder Ligandenfeldtheorie MO-Theorie
Bindungsmotivation: Aufnahme/Abgabe von e ⁻ zur Erreichung der Edelgaskonfiguration	Bindungsmotivation: Gewisse Präferenzen für stabile Elektronenkonfigurationen z.B. d ⁵ -high-spin (O _h), d ⁶ -low-spin(O _h), d ⁸ -quadrat. planar Hohe Präferenz zur Ausbildung von 18 VE-Komplexen (18 VE-Regel).
Bindungsbeschreibung: Kovalent ionisch bei schweren HG-Elementen besser: Donor-Akzeptor (z.B. pπ-pπ-Wechselwirkungen)	Bindungsbeschreibung: Dative Bindung (Werner) Besser: Donor-Akzeptor (Dewar-Chatt-Duncanson oder MO)

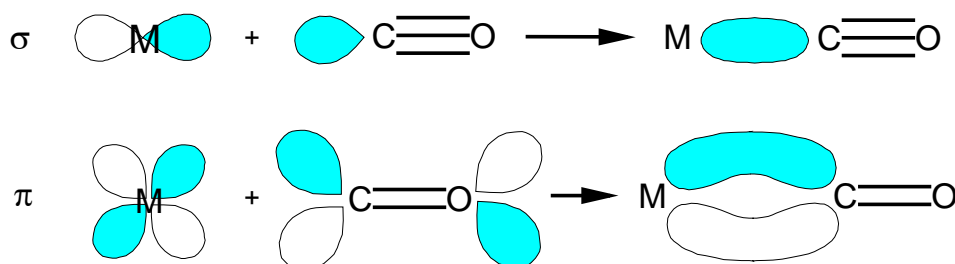
^a Für die **Lanthaniden** gilt dies nur eingeschränkt, sie verhalten sich in ihrer höchsten Oxidationsstufe (+II, +III, +IV) meist wie p-Block-Elemente, da die verbleibenden f-Elektronen kaum zu Wechselwirkungen herangezogen werden.

Für die **Actiniden** gilt das oben gesagte nahezu ohne Einschränkung, sie verhalten sich zumeist wie d-Block-Elemente.

8.2 Das Modell der dativen (σ -)Hin- und (π -)Rückbindung (Dewar-Chatt-Duncanson)

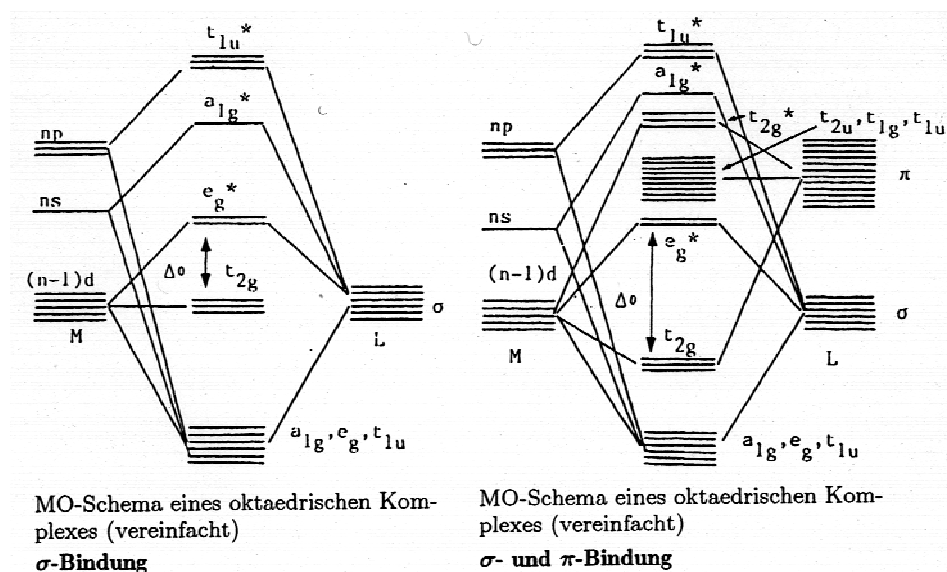


am Beispiel von CO: CO als σ -Donor und π -Akzeptor



Synergetischer Mechanismus: Die eine Bindungsart verstärkt die andere. Wichtig bei Liganden, bei denen der π -Rückbindungsanteil eine große Rolle spielt sind z.B. CO, CN^- , R_3P

In der Sprache des **MO-Formalismus** sieht das entsprechend so aus:

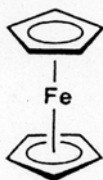


8.3 Die 18-Valenzelektronenregel (18 VE-Regel)


Die 18-VE-Regel (Sidgwick 1927) basiert auf der VB-Betrachtung lokalisierter Metall-Ligand-Bindungen und besagt, dass thermodynamisch stabile ÜM-Komplexe dann vorliegen, wenn die Summe der Metall(d)-Elektronen und der von den Liganden zur Bindung beigesteuerten Elektronen 18 beträgt.

Hierdurch erreicht das Zentralmetall formal die Elektronenkonfiguration des im Periodensystem folgenden Edelgases (daher wird die 18-VE-Regel bisweilen auch „Edelgasregel“ genannt) bei der Anwendung der 18-VE-Regel ist zu beachten:

① Die intramolekulare Elektronenverteilung ist so vorzunehmen, daß die Gesamtladung des Komplexes erhalten bleibt:
 Di(cyclopentadienyl)eisen $2 \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

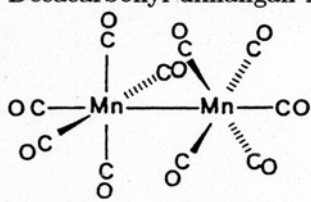


oder:



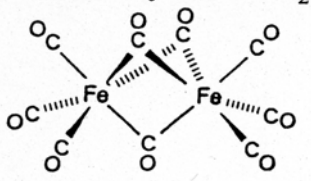
$2(\text{C}_5\text{H}_5^-)$	12e
Fe^{2+}	6e
	18e
$2(\text{C}_5\text{H}_5^{\cdot})$	10e
Fe^0	8e
	18e

② Jede Metall-Metall-Bindung steuert ein Elektron zur Bilanz bei:
 Decacarbonyl-dimangan $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$



$5(\text{CO})$	10e
Mn^0	7e
Mn-Mn	1e
	18e

③ Das Elektronenpaar eines Brückenliganden liefert formal je ein Elektron an die überbrückten Metallatome:
 Nonacarbonyl-dieisen $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$



$3(\text{CO})$	6e
$3(\mu\text{-CO})$	3e
Fe^0	8e
Fe-Fe	1e
	18e

Die Liganden lassen sich daher wie folgt klassifizieren (neutral, positiv oder negativ bezieht sich dabei auf den Liganden, die (formale) Ladung des Metalls muss entsprechend angepasst werden (siehe obiges Beispiel des Ferrocens).

neutral	positiv	negativ	Ligand L
1	0	2	Alkyl, Aryl, Hydrid, Halogen (X)
2	–	–	Ethylen, Monoolefin, CO, Phosphan etc.
3	2	4	π -Allyl, Enyl, Cyclopropenyl, NO
4	–	–	Diolefine
4	–	6	Cyclobutadien (C_4H_4 bzw. $\text{C}_4\text{H}_4^{2-}$)
5	–	6	Cyclopentadienyl, Dienyl
6	–	–	Aromaten, Triolefine
7	6	–	Tropylium (C_7H_7^+)
8	–	10	Cyclooctatetraen (C_8H_8 bzw. $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$)

Klassifizierung nach der 18 VE-Regel

Klassifiziert man ÜM-Komplexe nach dem Aspekt des Erreichens von 18 VE, dann ergibt sich ein interessantes Bild:

Klasse I $n(\text{VE}) \geq 18$			Klasse II $n(\text{VE}) \leq 18$			Klasse III $n = 18$			
	n(d)	n(VE)		n(d)	n(VE)		n(d)	n(L)	n(VE)
TiF ₆ ²⁻	0	12	ZrF ₆ ²⁻	0	12	V(CO) ₆ ⁻	6	12	18
VCl ₆ ²⁻	1	13	WCl ₆	0	12	CpMn(CO) ₃	7	11	18
V(C ₂ O ₄) ₃ ³⁻	2	14	WCl ₆ ⁻	1	13	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	6	12	18
Cr(NCS) ₆ ³⁻	3	15	WCl ₆ ²⁻	2	14	Fe(PF ₃) ₅	8	10	18
Mn(acac) ₃ ⁻	4	16	TcF ₆ ²⁻	3	15	Fe(CO) ₄ ²⁻	10	8	18
Fe(C ₂ O ₄) ₃ ³⁻	5	17	OsCl ₆ ²⁻	4	16	CH ₃ Co(CO) ₄	9	9	18
Co(NH ₃) ₆ ³⁺	6	18	W(CN) ₈ ³⁻	1	17	Ni(CNR) ₄	10	8	18
Co(H ₂ O) ₆ ²⁺	7	19	W(CN) ₈ ⁴⁻	2	18	Fe ₂ (CO) ₉	8	10	18
Ni(en) ₃ ²⁺	8	20	PtF ₆	4	16	[CpCr(CO) ₃] ₂	6	12	18
Cu(NH ₃) ₆ ²⁺	9	21	PtF ₆ ⁻	5	17				
			PtF ₆ ²⁻	6	18				

In Klasse I fallen Verbindungen von 3d-Elementen mit schwachen Liganden:

- kleine Δ_0
- t_{2g} ist nichtbindend, kann mit 0 – 6 e⁻ besetzt werden.
- e_g ist schwach anti-bindend und kann u.U. mit 0 – 4 e⁻ besetzt werden.

In Klasse II befinden sich meist schwere (4d, 5d) Elemente mit stärkeren Liganden:

- t_{2g} ist im Wesentlichen nichtbindend, kann mit 0 – 6 e⁻ besetzt werden.
- e_g ist stärker anti-bindend und wird möglichst nicht besetzt.

In Klasse III finden sich Komplexe von sehr starken Liganden:

- t_{2g} ist bindend, wird in der Regel mit 0 – 6 e⁻ besetzt.
- e_g ist stark anti-bindend und bleibt möglichst unbesetzt.

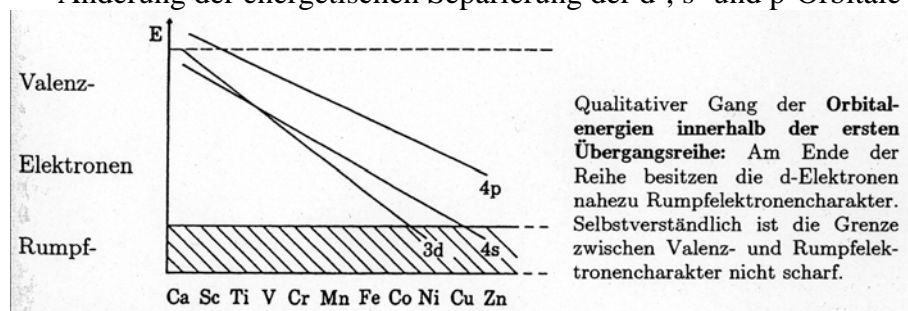
Metallorganische Verbindungen der ÜM fallen fast ausschließlich in Klasse III.

8.4 Sonderstellung der M(d⁸)- und M(d¹⁰)-Komplexe (späte Übergangsmetalle):

- Quadratisch planare d⁸-Komplexe, z.B. [Ni(CN)₄]²⁻, [Rh(CO)₂Cl]₂⁻, [AuCl₄]⁻, .
- Lineare d¹⁰-Komplexe, z.B. [Ag(CN)₂]⁻, [R₃PAuCl], ...

Mögliche Gründe:

- Elektroneutralitätsprinzip bei abnehmender Tendenz zu hohen Ox-Stufen.
- π -Akzeptorcharakter der Liganden
- Änderung der energetischen Separierung der d-, s- und p-Orbitale



8.5 Ist das VSEPR-Modell für Übergangsmetall-Komplexe anwendbar?

Für die Hauptgruppenelemente gilt:

SEP	7	6	5	4	3	2
7						
6						
5						
4						
3						

Für Übergangsmetalle:

d^n	Pentagonale Bipyramide oder trig. überdachtes Prisma	Verzerrtes Oktaeder z.B. $Ti(CO)_6^*$			
d^4					
d^6					
d^8					
d^{10}					

18 VE
 * nur in Matrixisolation nachweisbar

nach D.M.P. Mingos
 in: COMC 3 (1982)
 14

Die Lücken in den Koordinationspolyedern sind nur bedingt mit den freien Elektronenpaaren bei HG-Verbindungen vergleichbar. Bei den ÜM nehmen die Liganden bei höherem Platzbedarf die Lücken ein.