

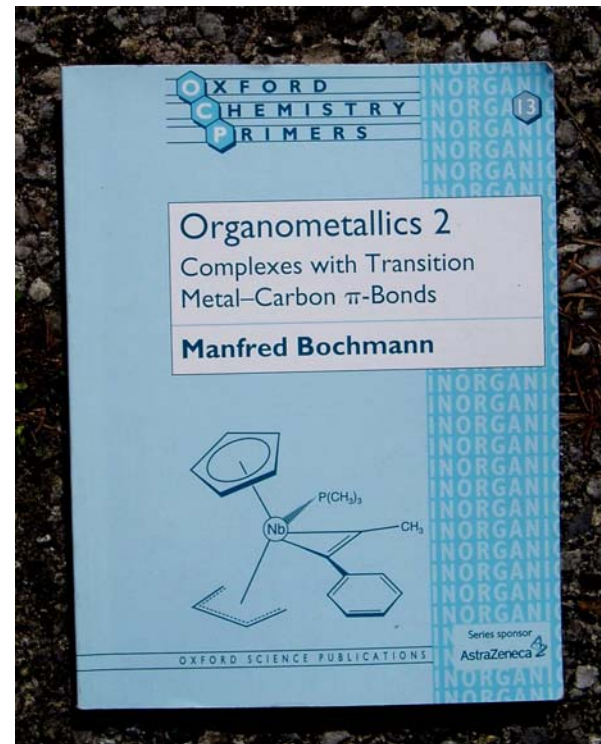
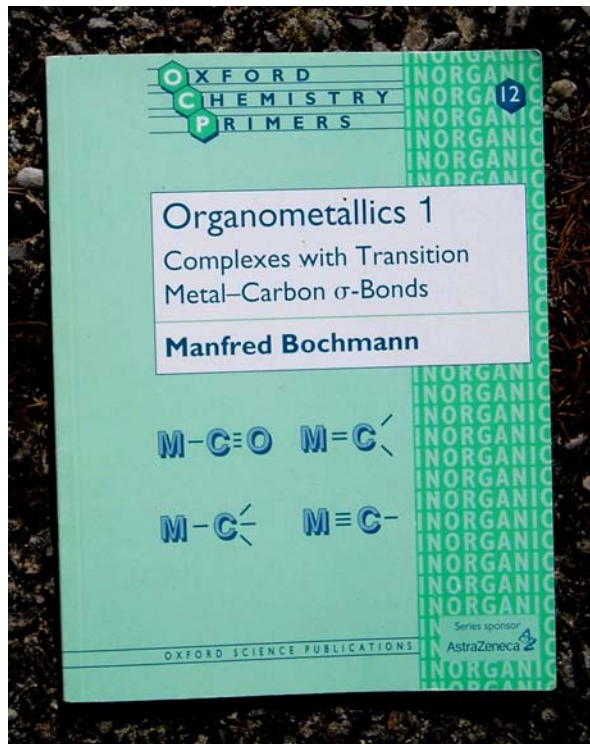
Metallorganische Chemie

Anorganische Chemie IV

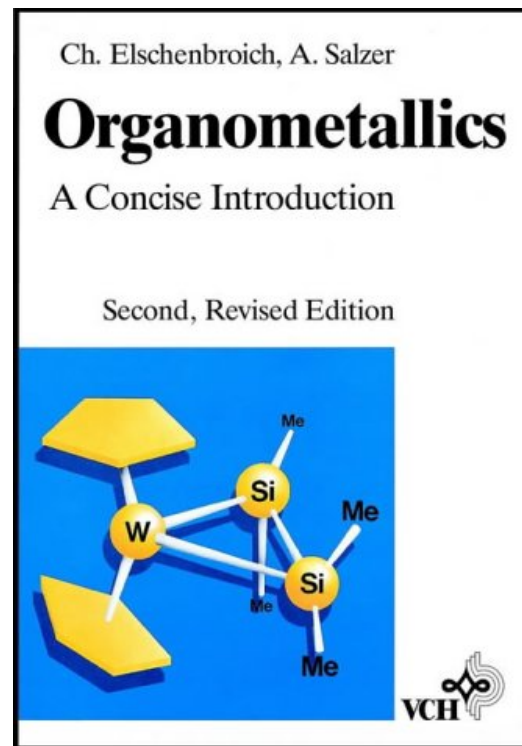
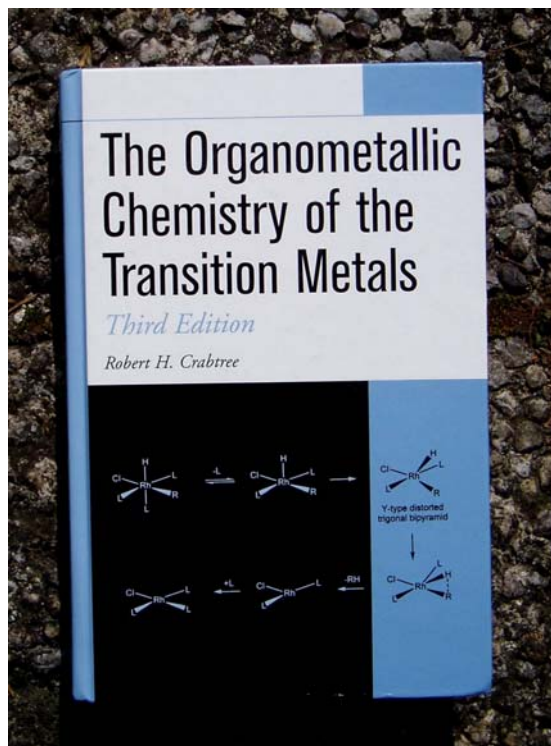
Sommersemester 2005

Karl Kirchner

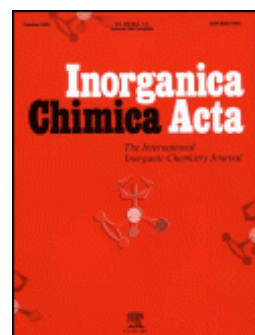
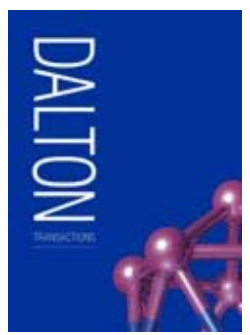
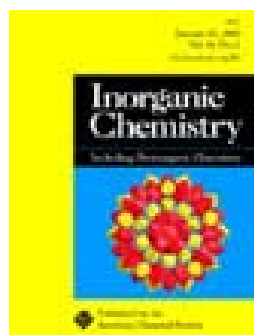
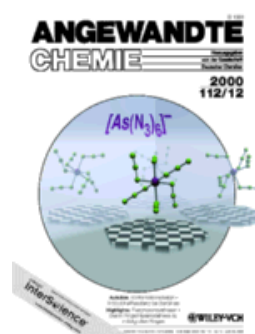
Literatureempfehlungen



Literatureempfehlungen



Einige wichtige wissenschaftliche Journale



Gliederung der Vorlesung

Einführung, Historisches, Prinzipien

Electron count, Komplexgeometrien, Ligandenklassifizierungen

Metallcarbonyle, Metallalkyle, Metallhydride

Carben- und Carbinkomplexe

Alken- und Alkinkomplexe, Allylkomplexe

Cyclobutadiene, Cyclopentadienyl- und Arenkomplexe

Ligandensubstitution, Angriff auf koord. Moleküle

Insertionen, Oxidative Addition, Reduktive Eliminierung

Homogene Katalyse, Anwendung metallorg. Verbindungen

Einführung

H																He	
Li	Be	Übergangsmetalle										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr															

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Einführung

Metallorganische Chemie (Organometallchemie) beschäftigt sich mit Verbindungen, die eine *direkte Metall-Kohlenstoffbindung* zwischen einer organischen Gruppe und einem Metallatom aufweisen.



- sowohl das chemische Verhalten der organischen Gruppe als auch das des Metallatoms werden voneinander beeinflusst und bestimmt.
- Inwiefern und inwieweit? Kann man diese gegenseitige Beeinflussung systematisieren? Gibt es einfache Faustregeln für den Hausgebrauch?

METALLORGANISCHE CHEMIE:

Das Bild ist vielfältig: d-Elemente mit leeren oder teilweise besetzten d-Orbitalen, verschiedene Oxidationsstufen, organische und anorganische (Ko)-Liganden aller Art, usw...



- sowohl das chemische Verhalten der organischen Gruppe als auch des Metallatoms werden voneinander beeinflusst und bestimmt.
- Die Art und Stärke dieses Einflusses hängt natürlich von der Natur des Kohlenstoffs aber auch in sehr starkem Masse von der Art und Oxidationsstufe des Metalles ab

Historisches

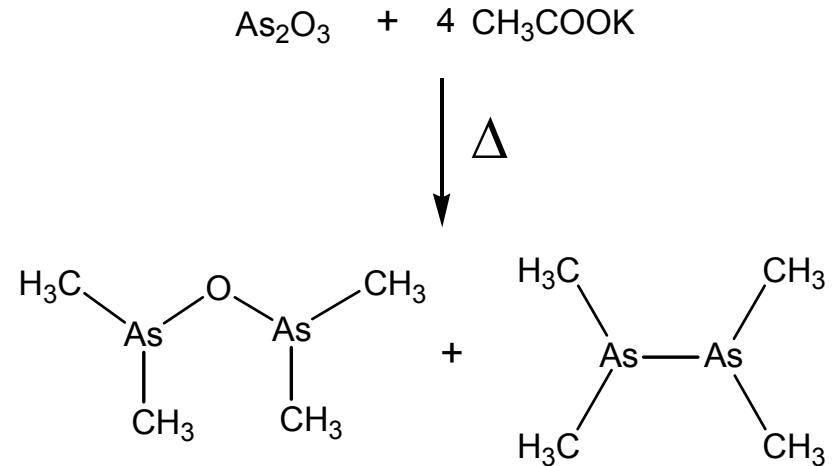
1760

1760 Erste literaturbekannte metallorganische Verbindung

**Louis Claude Cadet
de Gassicourt**

Pariser Apotheker

findet beim Versuch, Geheimtinte herzustellen eine „liqueur fumante de l'arsenique“



Kakodyloxid

Dikakodyl

gr. „kakodes“ = Gestank

Historisches

1827



1760

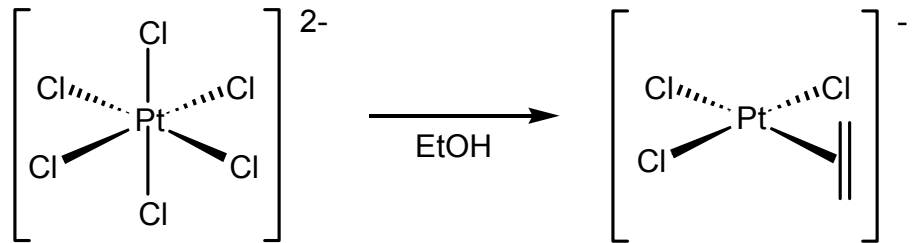
1827 Erste literaturbekannte Übergangsmetallorganische Verbindung

William C. Zeise

Dänischer Apotheker
(Kopenhagen)



Platin-Ethylenkomplexe aus K_2PtCl_6 bzw.
 K_2PtCl_4 und Ethanol



Historisches

1827



1760

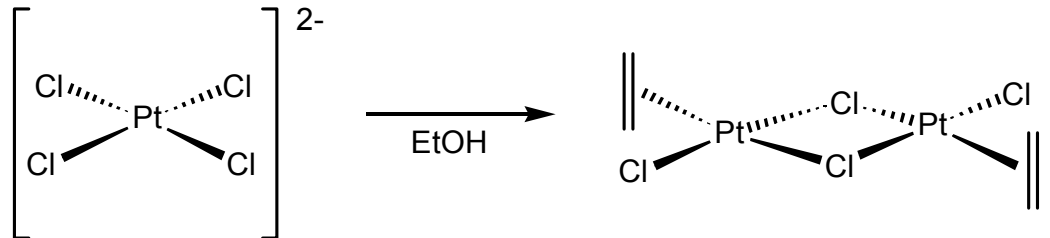
1827 Erste literaturbekannte Übergangsmetallorganische Verbindung

William C. Zeise

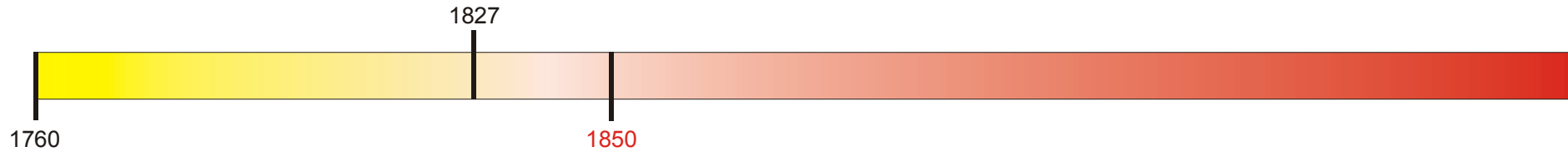
Dänischer Apotheker
(Kopenhagen)



Platin-Ethylenkomplexe aus K_2PtCl_6 bzw.
 K_2PtCl_4 und Ethanol



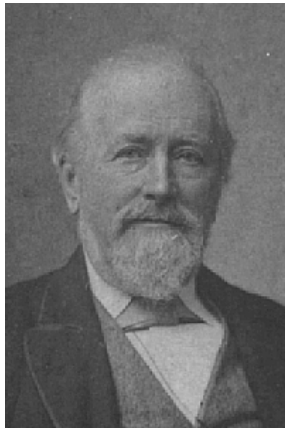
Historisches



1850 Zinkorganyle

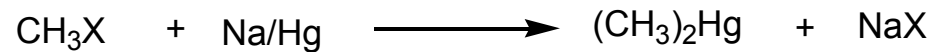
Sir Edward Frankland

(Imperial College)



Doktorat in Marburg! Lernte in Deutschland Kolbe, Liebig und Bunsen kennen...

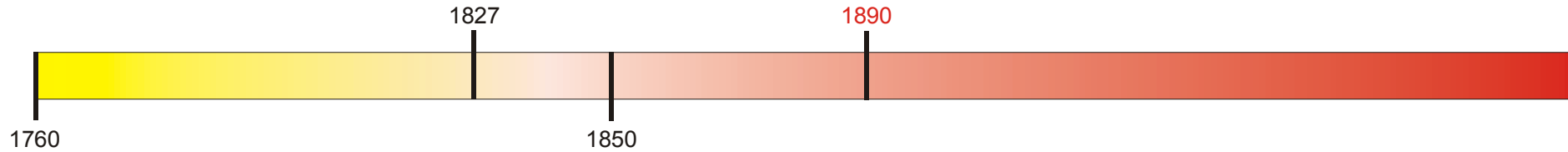
Später: Herstellung von Quecksilberalkylen



Verwendung von R_2Hg und R_2Zn als Alkylüberträger → weitere Hauptgruppen(metall)organyle (R_4Sn , R_3B , ...)

Einführung des Begriffs VALENZEN!

Historisches



1890 erstes Metallcarbonyl: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ entdeckt durch Zufall, das Ni mit CO reagiert:

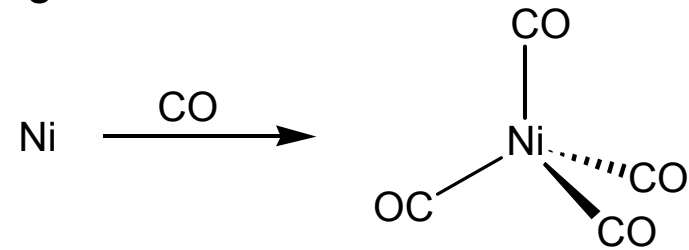
Ludwig Mond

Industriechemiker
(England)



geboren in Kassel, studierte in Marburg bei Kolbe und in Heidelberg bei Bunsen;

arbeitet dann in einem Chemiewerk in Kassel mit viel Erfolg und wird nach England abgeworben



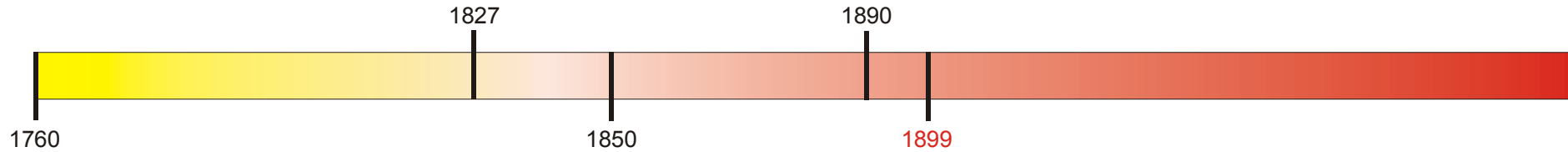
$\text{Ni}(\text{CO})_4$ ist flüssig und verdampfbar

verwendet das, um Ni aus den Erzen zu extrahieren: **MOND-PROZESS**

gründet mit Sir Tomlinson Brunner die Chemiefirma Brunner, Mond & Co.

später wird daraus der jetzige **ICI** Konzern (**Imperial Chemical Industries**)

Historisches



1899 Magnesiumalkyle – eine brillante Doktorarbeit

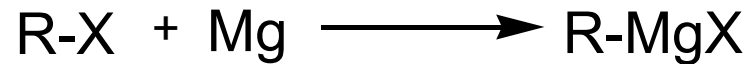
Victor Grignard

Universität Lyon



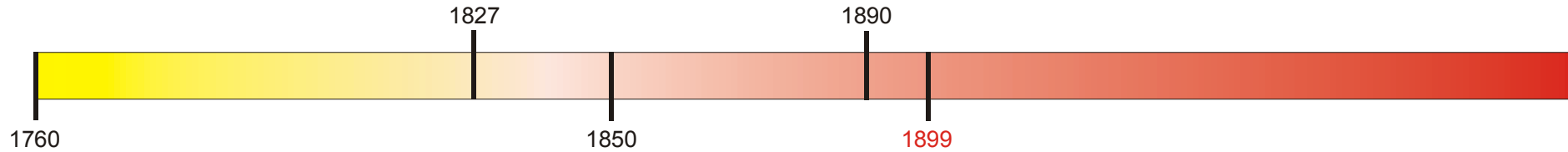
arbeitet eng mit **Philippe Barbier** in Lyon zusammen

Doktorarbeit 1901 „*Sur les Combinaisons organomagnésiennes mixtes*“



einfach herzustellen, stabiler als R_2Zn und dazu besser Alkylierungsmittel.

Historisches



1899 Magnesiumalkyle – eine brillante Doktorarbeit

Victor Grignard

Universität Lyon

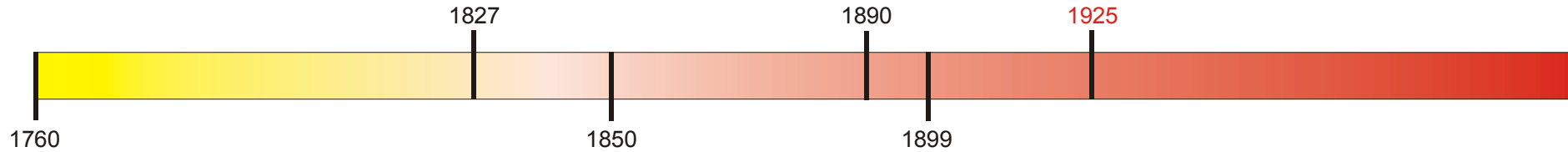


entwickelte sehr schnell sehr viele
Verwendungsmöglichkeiten in der
organischen Synthese

1935 (als er starb) bereits über **6000 (!!)**
Literaturverweise auf seine
„Grignardreagentien“

NOBELPREIS 1912 (gemeinsam mit
Paul Sabatier)

Historisches



1925 Fischer-Tropsch Synthese

Franz Joseph Emil Fischer

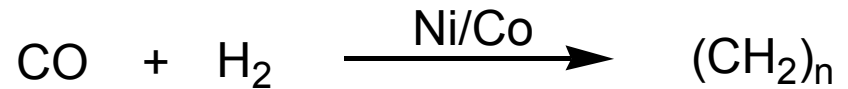
Kaiser-Wilhelm Institut
Mülheim



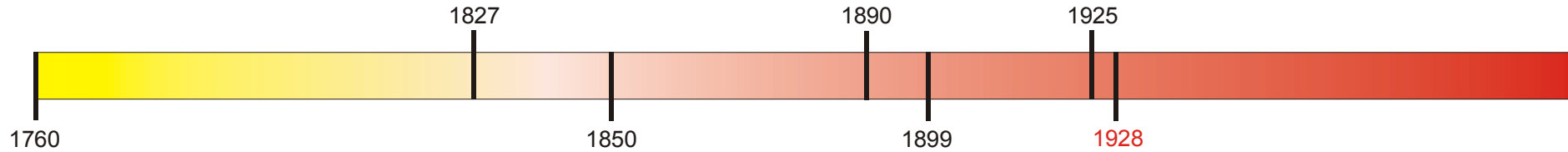
Fischer wird 1913 zum ersten Direktor des neu gegründeten Kaiser-Wilhelm-Institutes in Mülheim berufen

1925 zusammen mit Hans Tropsch:
Herstellung von Paraffinen aus
Wassergas:

FISCHER-TROPSCH-PROZESS



Historisches



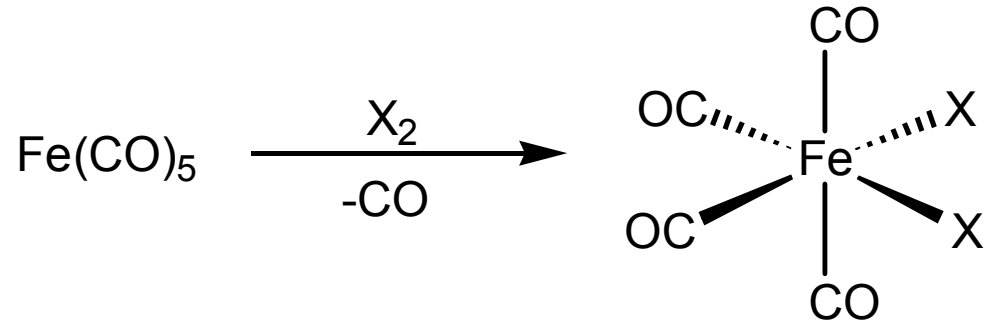
1928 Systematisierung der Carbonylchemie; erste Hydridkomplexe

Walter Hieber

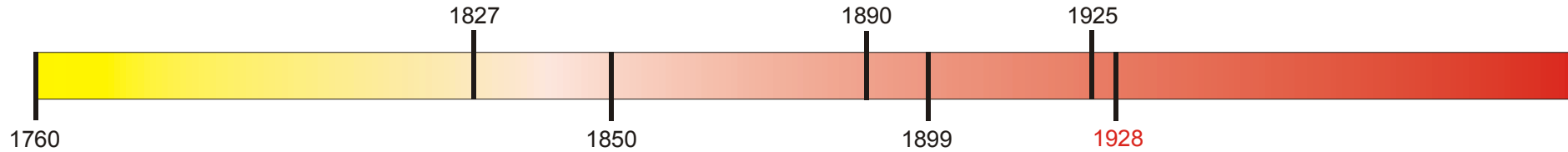
Technische Hochschule
München



beschäftigt sich sehr viel mit der Chemie und Reaktivität von Übergangsmetallcarbonylen.



Historisches



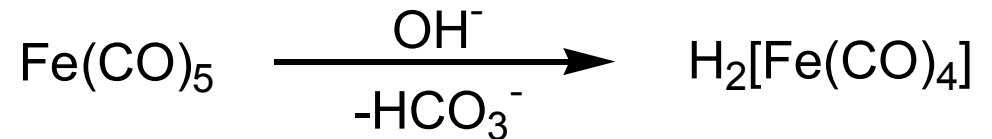
1928 Systematisierung der Carbonylchemie; erste Hydridkomplexe

Walter Hieber

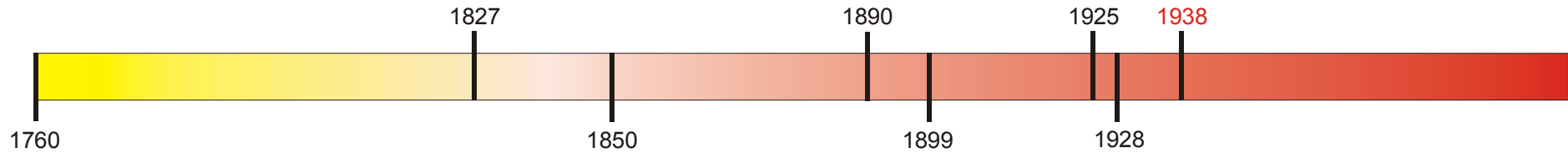
Technische Hochschule
München



der systematische Zugang zur Übergangsmetall-Carbonylchemie lässt ihn eine neue Stoffklasse entdecken: Hydrid-Carbonylverbindungen (**1931**).



Historisches



1938 die Anwendung dieser Grundlagenforschung: Hydroformylierung

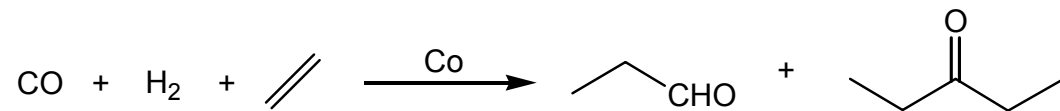
Otto Roelen

Ruhr-Chemie

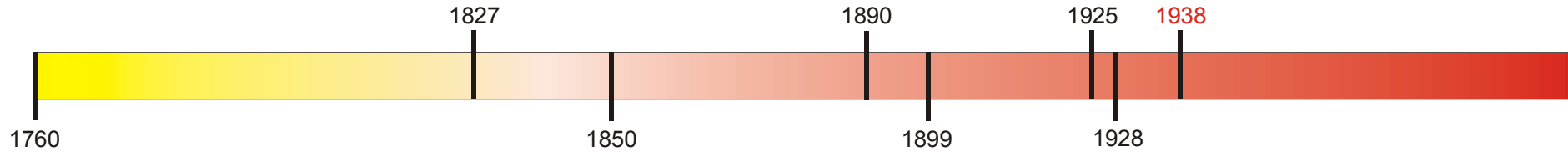


arbeitet an der Fischer-Tropsch-Synthese und versucht herauszufinden, woher die oxidierten Nebenprodukte kommen.

Entdeckt dabei folgende Reaktion:



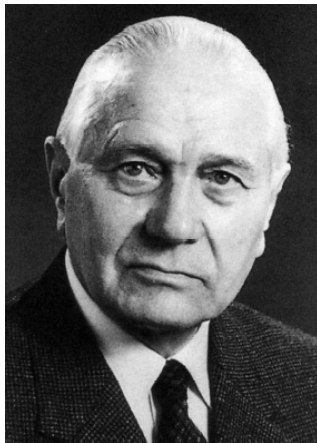
Historisches



1938 die Anwendung dieser Grundlagenforschung: Hydroformylierung

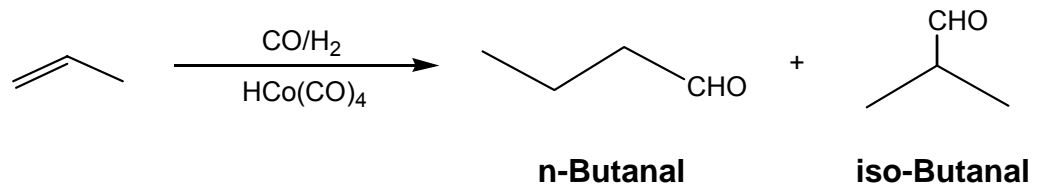
Otto Roelen

Ruhr-Chemie



die eigentlich katalytische aktive Spezies: $\text{H}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, das *in situ* aus Co, CO und H_2 entsteht.

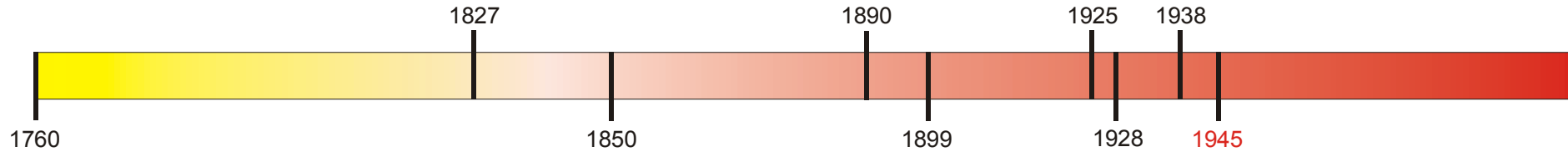
heute: nur noch **homogen katalytisch**, weil die Selektivität gesteuert werden kann:



über 70% der Hydroformylierungsprodukte sind C₄ (→org. Grundstoffe);

n-Butanal erwünscht

Historisches



1945 Acetylenchemie

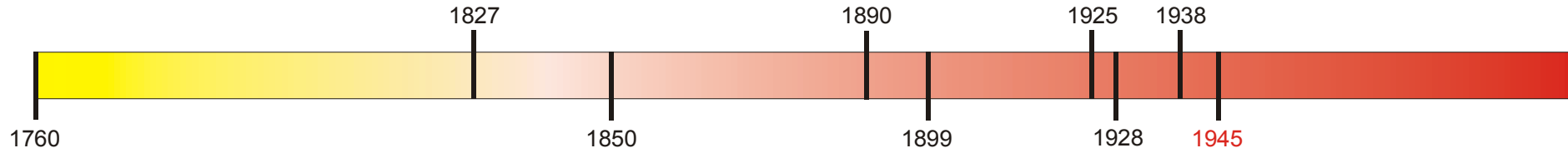
Walter Julius Reppe

BASF Ludwigshafen



chemische Modifizierung von Acetylenen;
entwickelt in den 30er und 40er Jahren
zahlreiche Synthesen kleiner organischer
Moleküle mit Acetylenen als
Ausgangsstoffen.

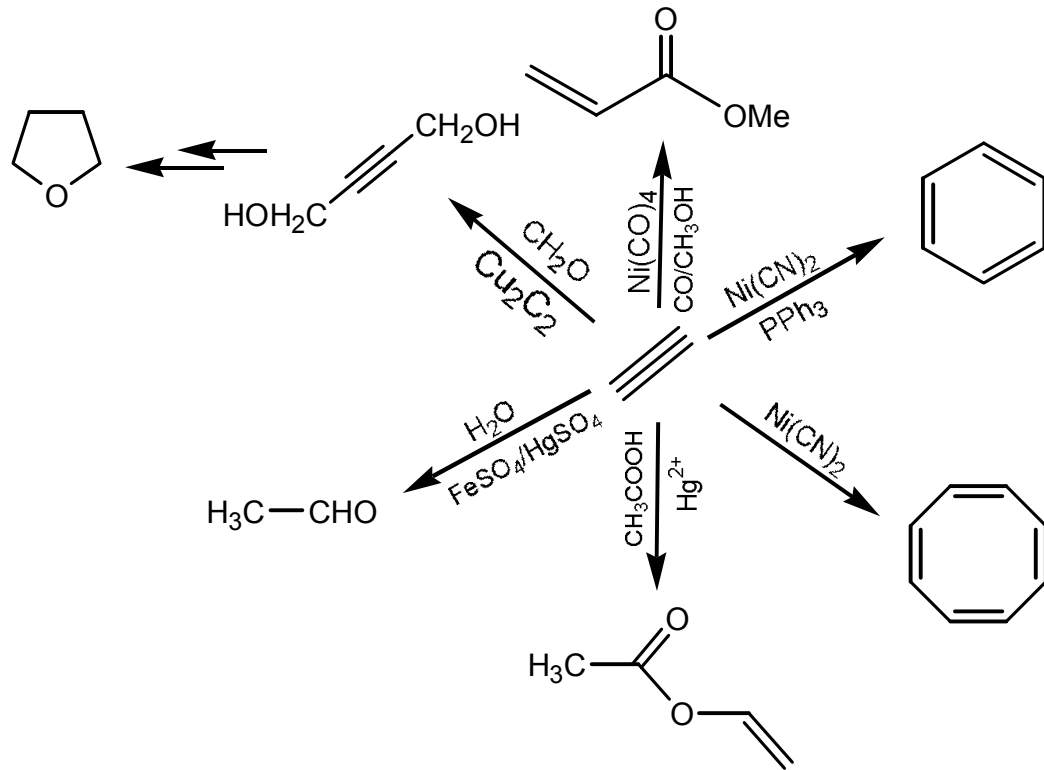
Historisches



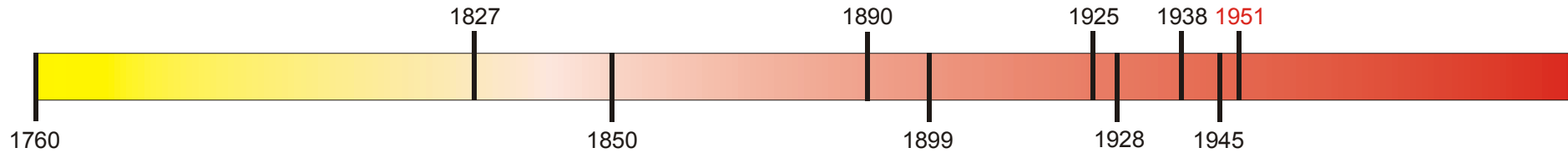
1945 Acetylenchemie

Walter Julius Reppe

BASF Ludwigshafen



Historisches



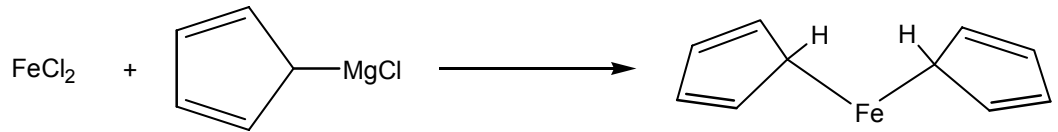
1951 Ferrocen: Beginn der modernen metallorganischen Chemie

P.L. Pauson und Samuel A. Miller



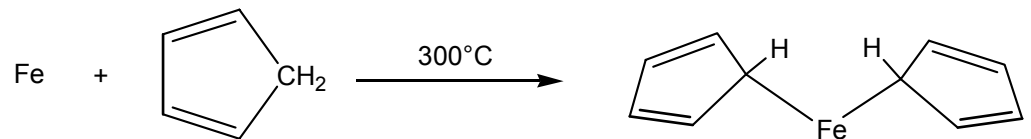
Peter Ludwig Pauson
(University of Sheffield)

PAUSON: Umsetzung von FeCl_2 mit CpMgCl



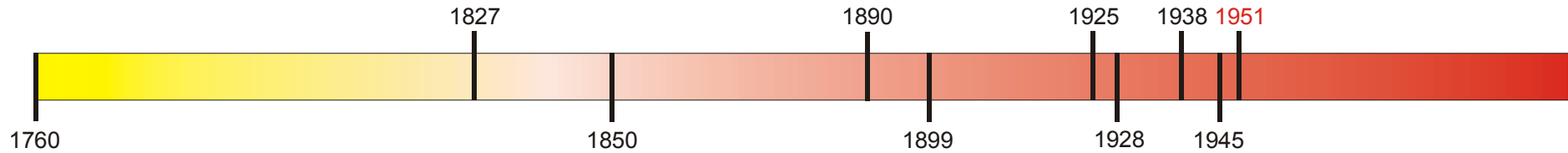
Nature, 1951

MILLER: kurze Zeit vorher: Rkt. von CpH mit Eisen bei 300°C



J.Chem.Soc., 1952

Historisches



1951 Ferrocen: Beginn der modernen metallorganischen Chemie

P.L. Pauson und Samuel A. Miller



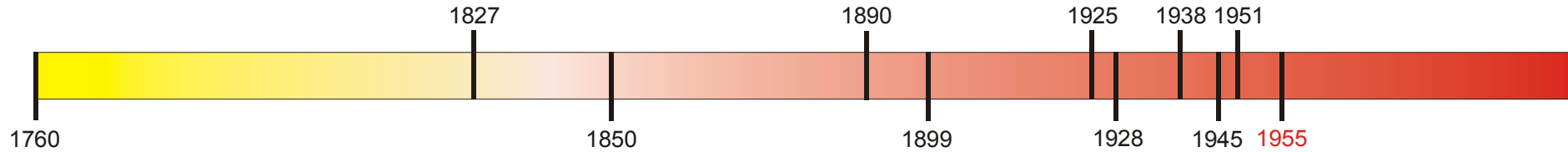
Peter Ludwig Pauson
(University of Sheffield)

Strukturaufklärung kurz danach durch

WOODWARD und **WILKINSON** (Harvard University) sowie unabhängig davon durch

E.O.FISCHER (TU München)

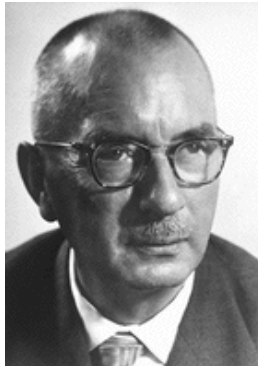
Historisches



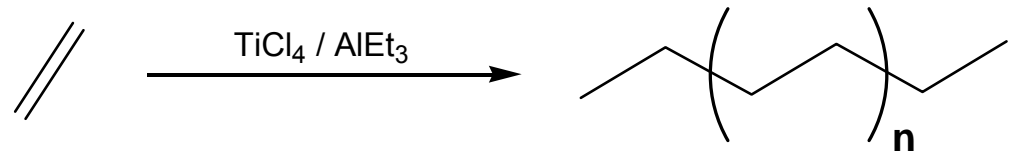
1955 Karl Ziegler: Mülheim/Ruhr als Startpunkt der homogenen Katalyse

Karl Ziegler

Max Planck Institut für
Kohlenforschung
(Mülheim an der Ruhr)



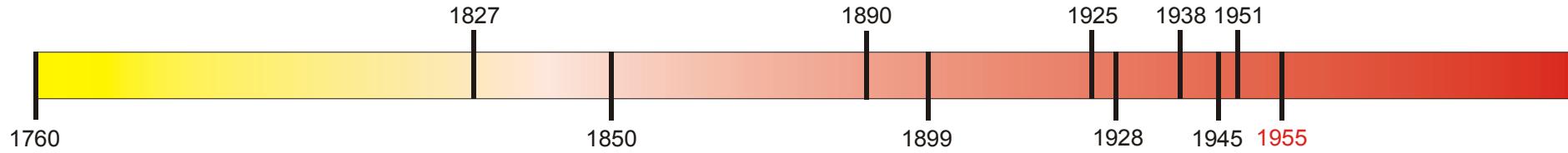
diese Reaktion macht ihn zu einem der reichsten Männer Deutschlands:



mit den Erträgen aus den Patenten wird nicht nur das gesamte MPI für fast ein halbes Jahrhundert komplett finanziert, sondern Ziegler ersteigert sich privat eine ganz beachtliche **Kunstsammlung** v.a. expressionistischer Werke

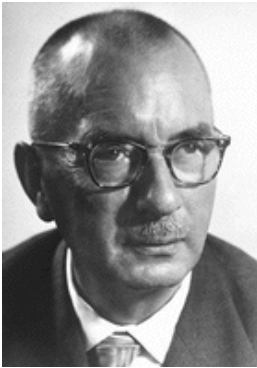
(Sammlung Ziegler in der Alten Post in Mülheim)

Historisches



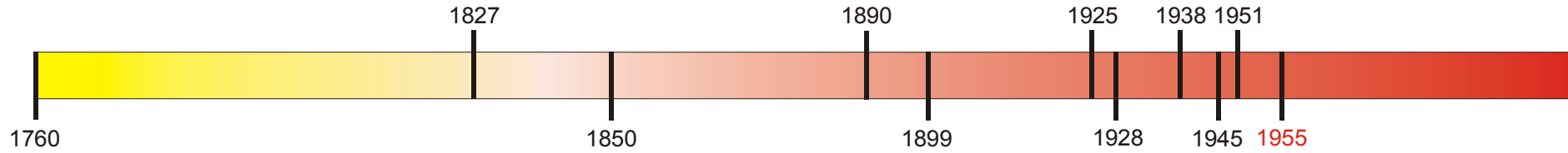
1955 Karl Ziegler: Mülheim/Ruhr als Startpunkt der homogenen Katalyse

Karl Ziegler
Max Planck Institut für
Kohlenforschung
(Mülheim an der Ruhr)



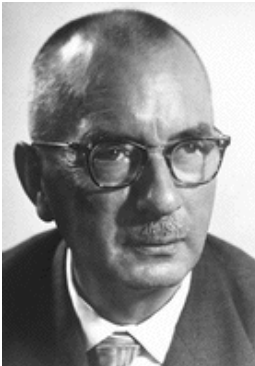
Wie kommt man auf die Idee, TiCl_4 , AlEt_3 und Ethylen im Autoklaven zusammenzupressen?

Historisches



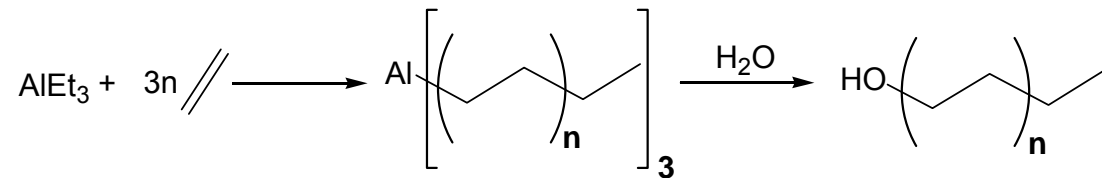
1955 Karl Ziegler: Mülheim/Ruhr als Startpunkt der homogenen Katalyse

Karl Ziegler
Max Planck Institut für
Kohlenforschung
(Mülheim an der Ruhr)

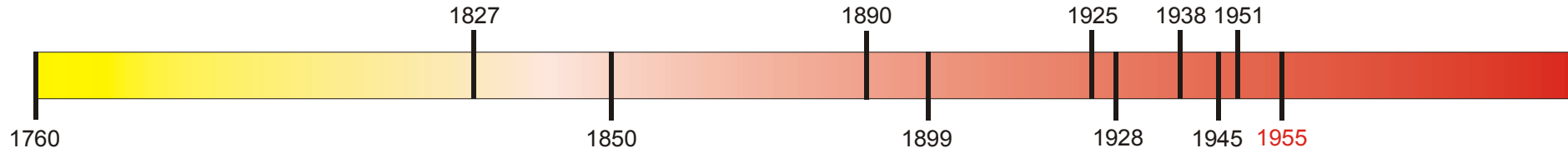


wissenschaftlich-intellektuelle **Ästhetik**:

Zieglers eigentliches Forschungsthema: die Umsetzung von **Aluminiumalkylen** mit **Olefinen** mit dem Ziel der Synthese langkettiger Alkohole:

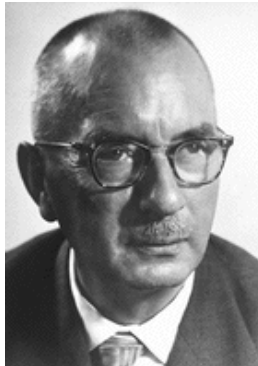


Historisches



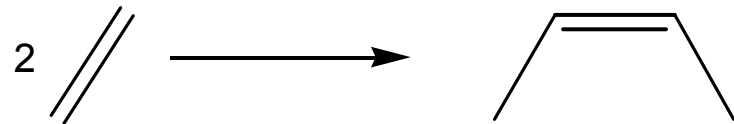
1955 Karl Ziegler: Mülheim/Ruhr als Startpunkt der homogenen Katalyse

Karl Ziegler
Max Planck Institut für
Kohlenforschung
(Mülheim an der Ruhr)

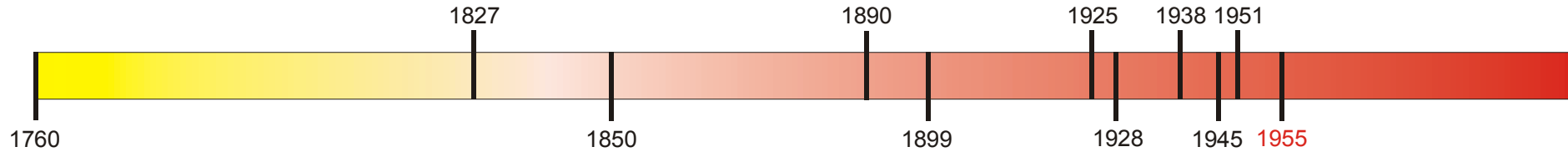


im Autoklaven werden AlEt_3 und Ethylen
zusammengepresst.

eines Tages findet er unter den Reaktions-
produkten in der Gasphase **BUTEN**

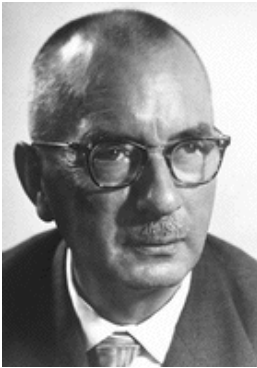


Historisches



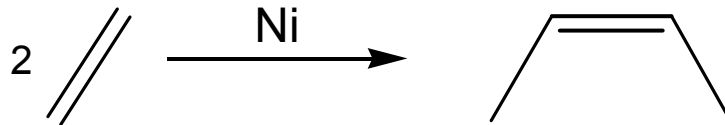
1955 Karl Ziegler: Mülheim/Ruhr als Startpunkt der homogenen Katalyse

Karl Ziegler
Max Planck Institut für
Kohlenforschung
(Mülheim an der Ruhr)

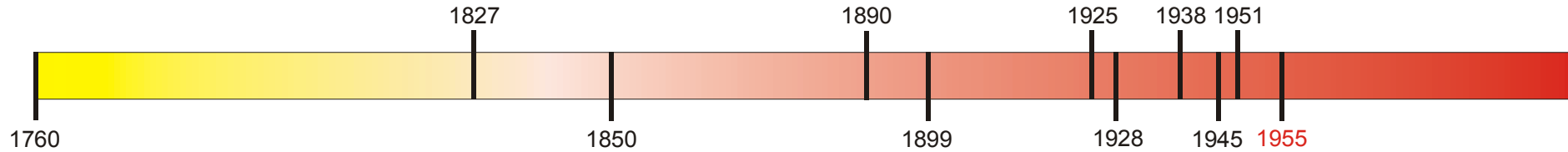


Wie kann das passiert sein ? -

durch VERUNREINIGUNGEN im Autoklaven der wurde mit HCl_{konz} gewaschen, wobei sich **Nickel** aus dem Stahl gelöst hat. Durch unsauberes Nachspülen mit Wasser blieb dieses Nickel im Autoklaven und änderte somit den Reaktionsverlauf – und Zieglers finanzielle Situation



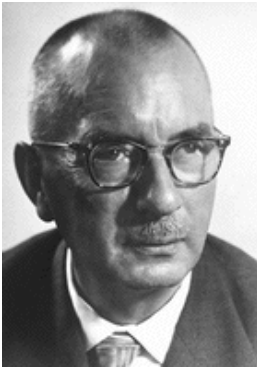
Historisches



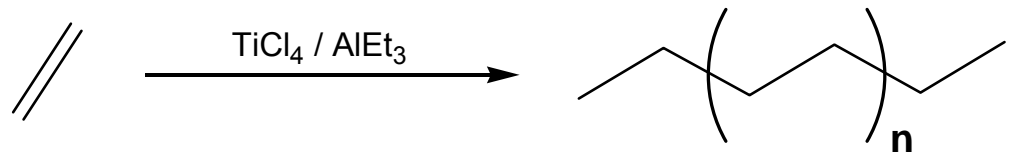
1955 Karl Ziegler: Mülheim/Ruhr als Startpunkt der homogenen Katalyse

Karl Ziegler

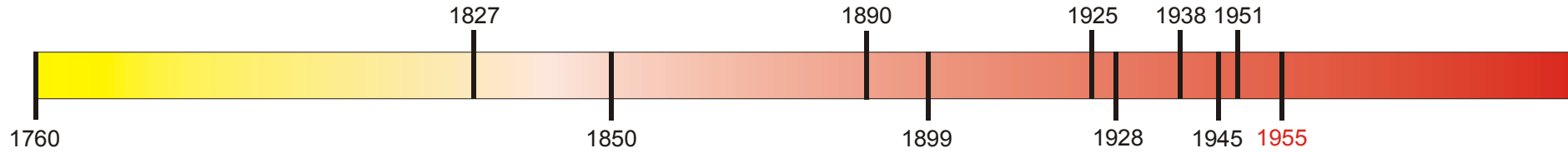
Max Planck Institut für
Kohlenforschung
(Mülheim an der Ruhr)



nur aufgrund dieser einzelnen Beobachtung ändert Ziegler die Forschungsrichtung des gesamten Instituts: alle **Metalle** werden **systematisch** auf alle Mitarbeiter verteilt, bis er schliesslich in TiCl_4 den Polymerisationskatalysator findet

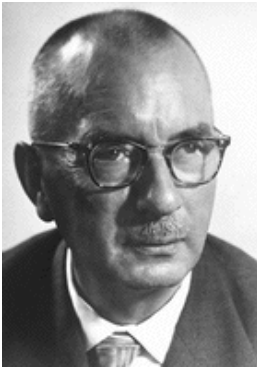


Historisches



1955 Karl Ziegler: Mülheim/Ruhr als Startpunkt der homogenen Katalyse

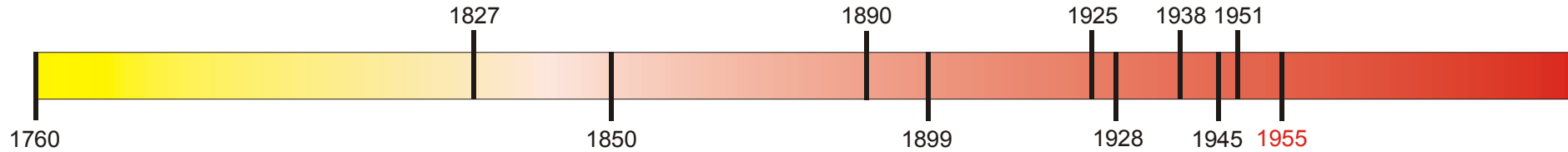
Karl Ziegler
Max Planck Institut für
Kohlenforschung
(Mülheim an der Ruhr)



für diese Entdeckung wird er 1963 mit dem
Nobelpreis ausgezeichnet –

zusammen mit...

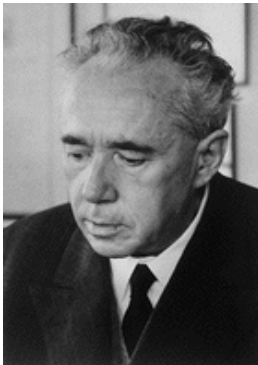
Historisches



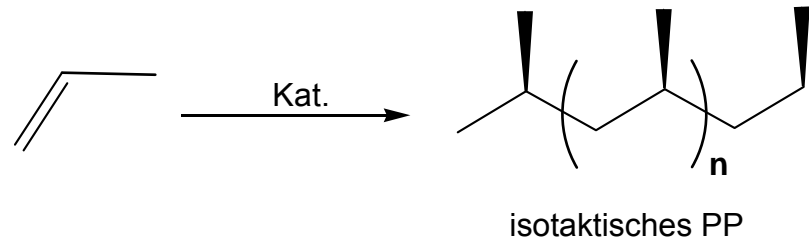
1955 Giulio Natta: neue Polymere mit den neuen Katalysatoren

Giulio Natta

(Polytechnikum Turin)

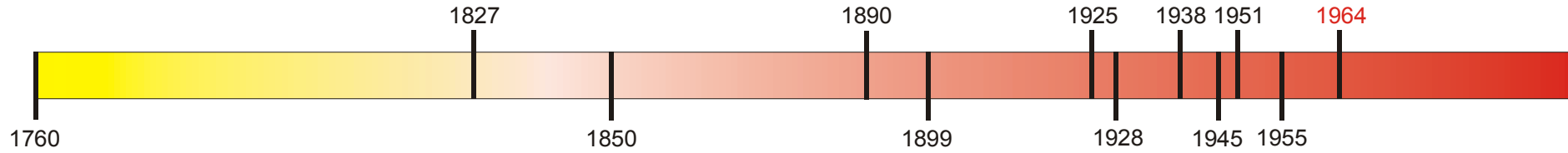


greift sehr schnell Zieglers Reaktion auf und untersucht die Polymerisation mit verschiedenen Monomeren und entwickelt Methoden zur **stereoregulierten** Polymerisation



→ neue Kunststoffe, die unser Alltagsleben schliesslich entscheidend mitbestimmen

Historisches



1964 E.O. Fischer: die erste Metall-Kohlenstoff Doppelbindung

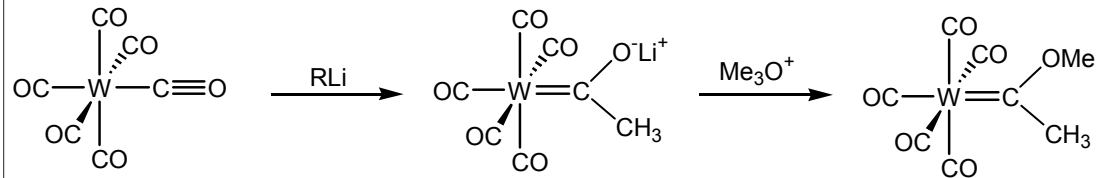
Ernst Otto Fischer

(TU München)

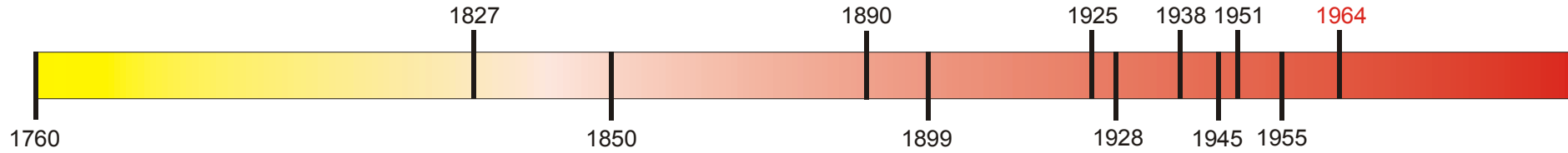


Nobelpreis 1973 (→ Aufklärung der Ferrocenstruktur)

1964: erster CARBEN-Komplex:



Historisches



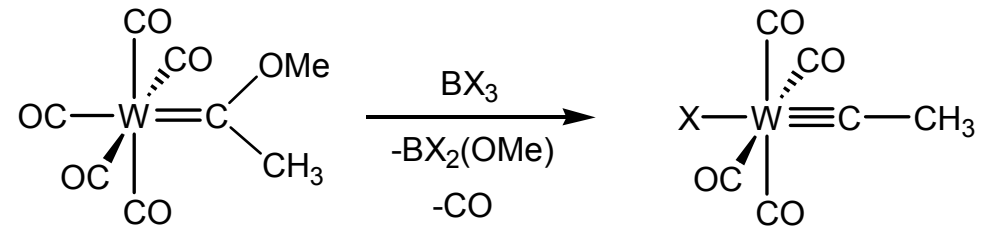
1964 E.O. Fischer: die erste Metall-Kohlenstoff Doppelbindung

Ernst Otto Fischer

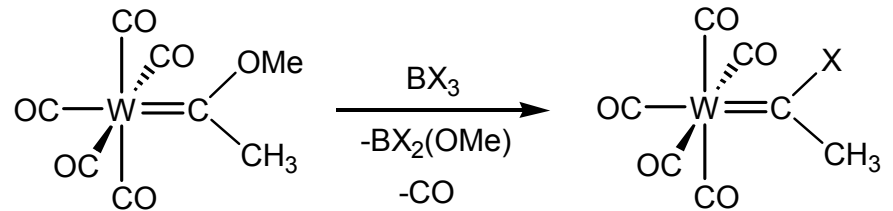
(TU München)



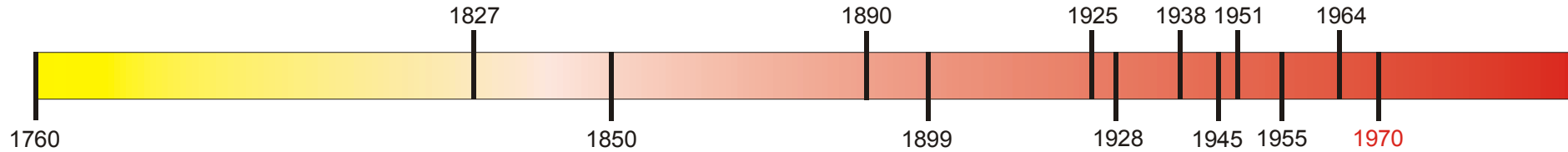
1973: erster CARBIN-Komplex:



geplant war eigentlich:



Historisches



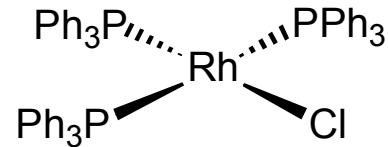
1970 G. Wilkinson: homogen-katalytische Hydrierung von Olefinen

Sir Geoffrey Wilkinson

(Imperial College, London)

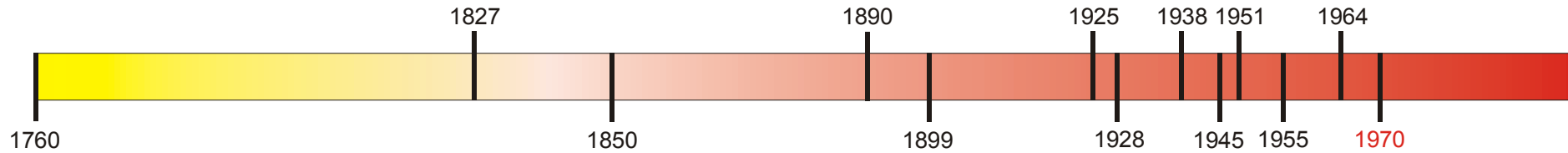


Nobelpreis 1973 (→ Aufklärung der Ferrocenstruktur)



Hydrierung von Alkenen und Alkinen mit H₂ bei 25°C, 1atm.)

Historisches



1970 G. Wilkinson: homogen-katalytische Hydrierung von Olefinen

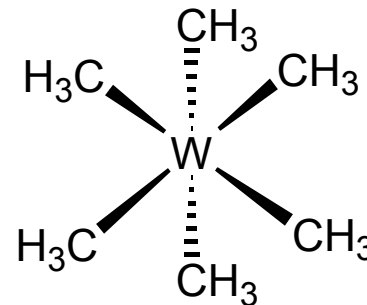
Sir Geoffrey Wilkinson

(Imperial College, London)

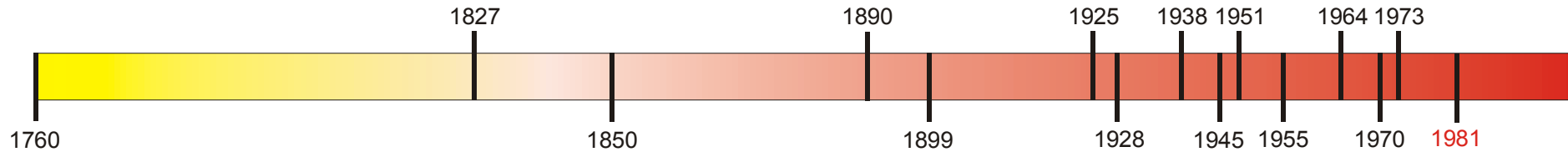


Nobelpreis 1973 (→ Aufklärung der Ferrocenstruktur)

auch z.B. Isolierung extrem reaktiver Übergangsmetall-Alkyl Komplexe (hohe Oxidationsstufen)



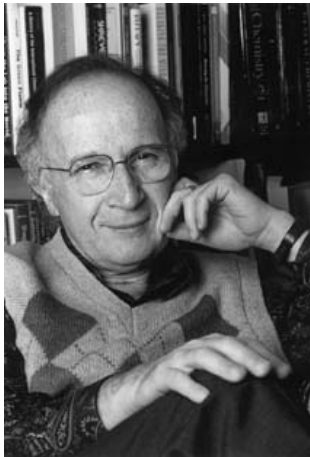
Historisches



1981 R. Hoffmann: MO-Bindungstheorie

Roald Hoffmann

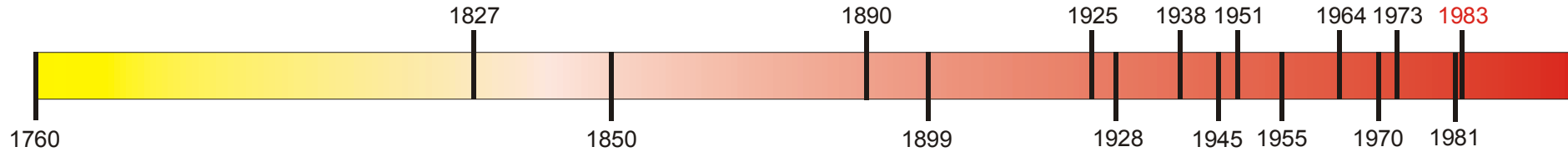
(Cornell University)



Nobelpreis 1981; „Building the bridges between inorganic and organic chemistry“

bringt v.a. mit Hilfe von EOMO Rechnungen („Extended Hückel Molecular Orbitals“) die organische, anorganische und metallorganische Chemie unter einen qualitativen Hut von Molekülorbitalbetrachtungen

Historisches



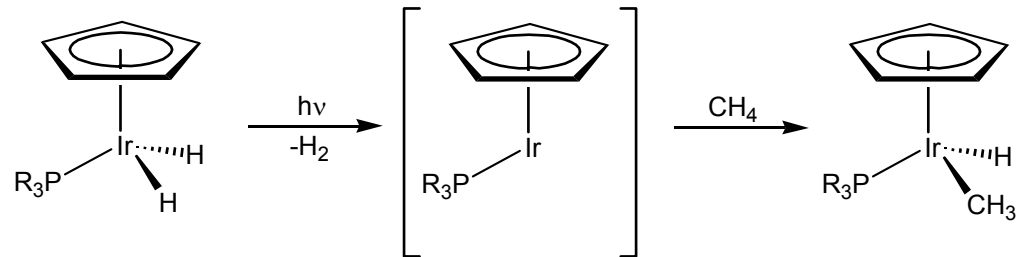
1983 R. Bergman: C-H Aktivierung von unreaktiven Alkanen

Robert G. Bergman

(University of California, Berkeley)

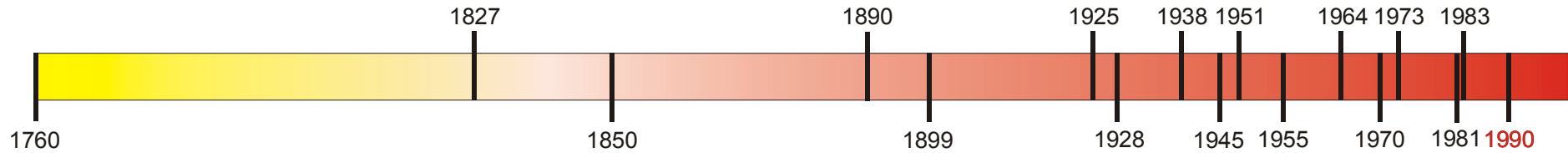


C-H Aktivierung von Methan (fast gleichzeitig auch W.A.G. Graham)



auch C-C-Aktivierung, etc... Allgemein Herstellung hochreaktiver Metallzentren, die starke Bindungen „knacken“ können.

Historisches

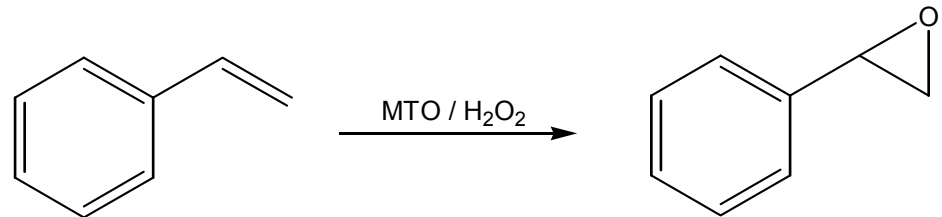


1990 W.A.Herrmann: MTO – ein sehr effektiver Oxidationskatalysator

**Wolfgang A.
Herrmann**
(TU München)

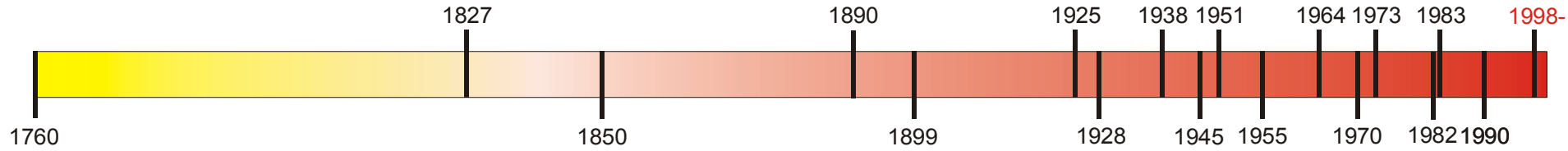


z.B. Epoxidierung von Olefinen



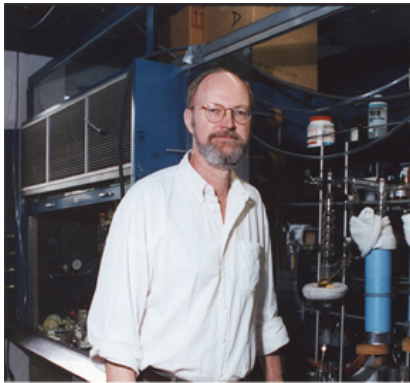
sehr vielseitiger Kat.: z.B. Metathese,
C-C Bindungsspaltung, etc....

Historisches

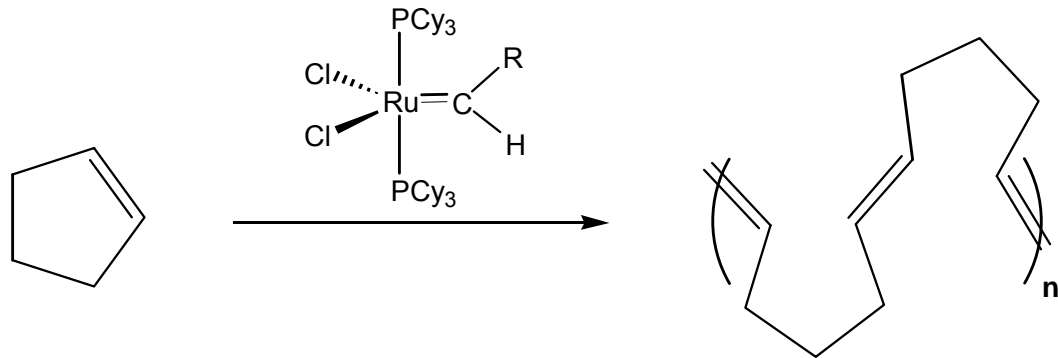


1998 R. Grubbs: Ruthenium Carbene für ROMP

Robert H. Grubbs
(California Institute of
Technology)

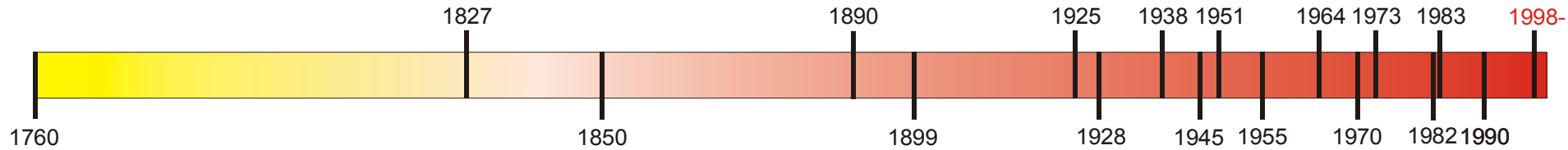


ROMP = „ring opening metathesis
polymerization



viele verschiedene Metathese-
Reaktionen mit dem „Grubbs
Katalysator“; heute: Kat. der 2.
Generation, wasserlöslich, etc....

Historisches



AKTUELLE FORSCHUNG – einige weitere herausragende Beispiele

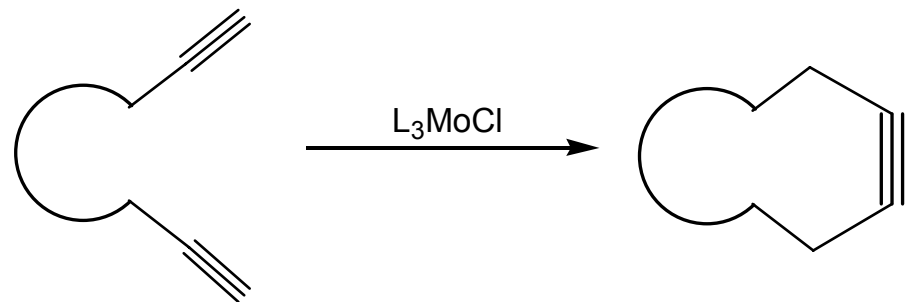
Alois Fürstner

(Max Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr)

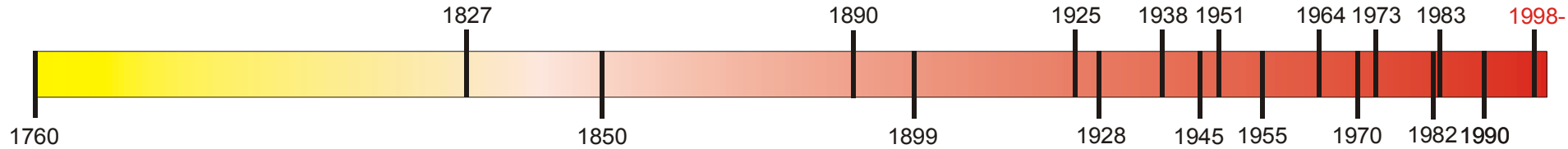


Verwendung von Metathesekatalysatoren für die Königsdisziplin der organischen Synthese: **Naturstoffsynthese**

→ z.B. Ring Closing Metathesis



Historisches

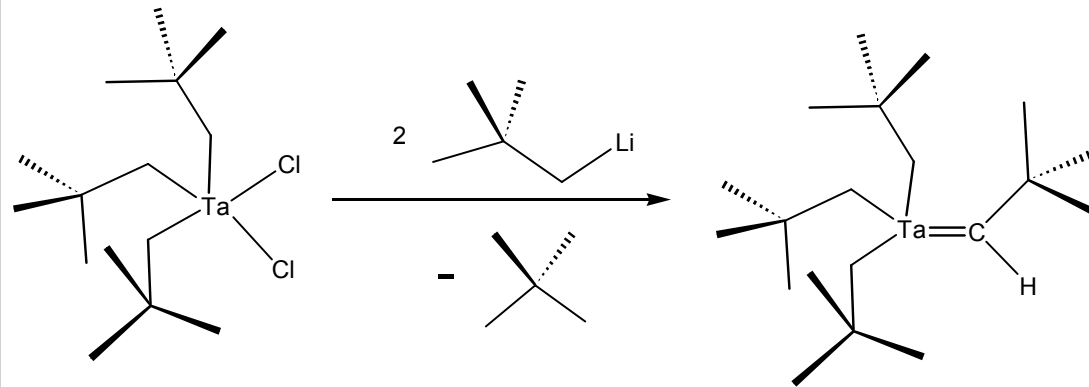


AKTUELLE FORSCHUNG – einige weitere herausragende Beispiele

Richard Schrock
(Massachusetts Institute of Technology)

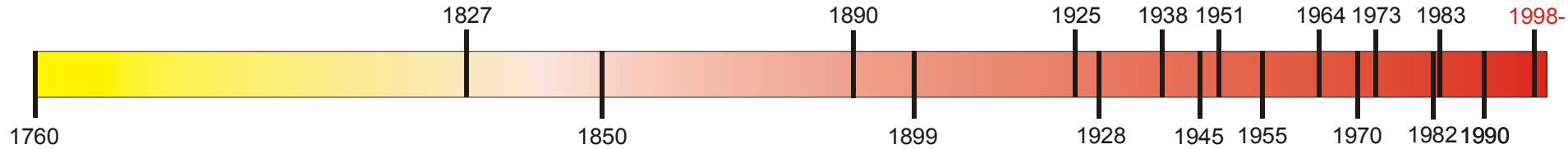


1975: erster nicht heteroatomstabilisierter Carbenkomplex (= Allenyliden, „Schrock-Carben“)



grundsätzlich verschiedene Reaktivität zu „Fischer-Carbenen“ (M=CRX)

Historisches



AKTUELLE FORSCHUNG – einige weitere herausragende Beispiele

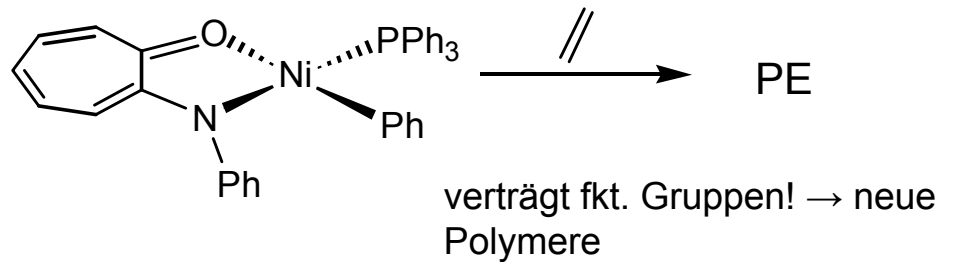
Maurice S. Brookhart

(University of North Carolina at Chapel Hill)



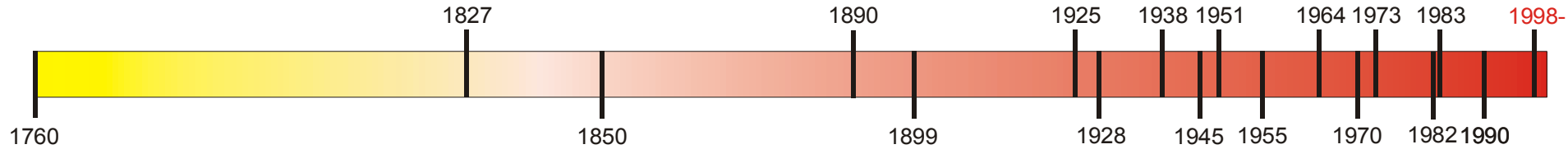
im „Grenzgebiet“ zwischen metallorganischer Chemie und ihrer technologischer Anwendung

macht späte Übergangsmetalle für die Ethylenpolymerisation zugänglich



→ siehe Ziegler! die erste Entdeckung war die Dimerisierung von Buten durch Nickelspuren!

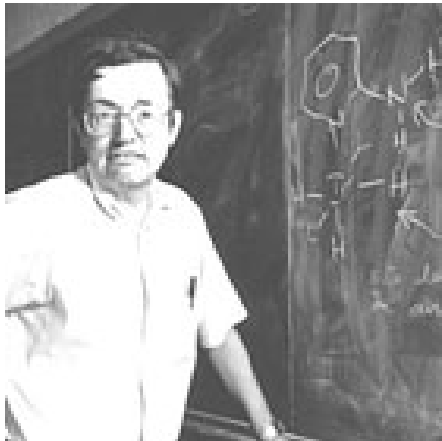
Historisches



AKTUELLE FORSCHUNG – einige weitere herausragende Beispiele

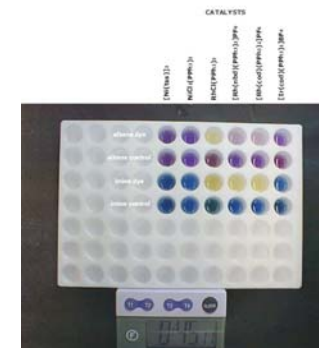
Robert H. Crabtree

(Yale University)

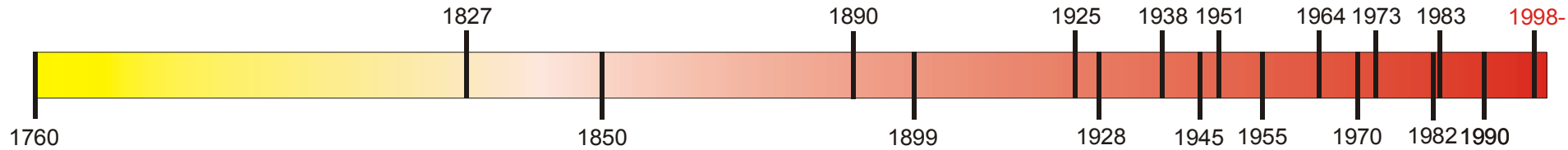


viele innovative Forschungsgebiete: z.B. Metallhydride, Donorstabilisierte Carbene („Arduengocarbene“), schwache Wechselwirkungen (H-H, H-X,...), u.v.m

Kombinatorik in der homogenen Katalyse: wie findet man **schnell** einen optimal **massgeschneiderten** Katalysator?



Historisches



AKTUELLE FORSCHUNG – einige weitere herausragende Beispiele

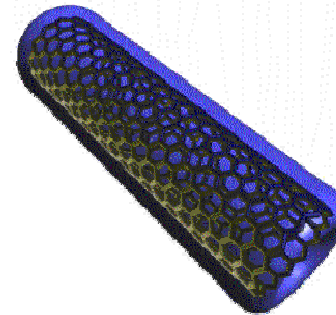
Malcolm L. Green

(Oxford University)

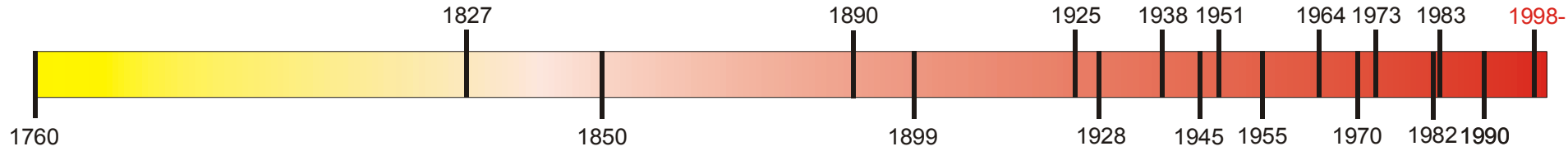


sowohl explorative synthetisch metallorganische Chemie, als auch ihre Anwendungen in Katalyse und Materialchemie

innovativ: metallorganische und anorganische Chemie in carbon nanotubes („nano test tubes“)



Historisches

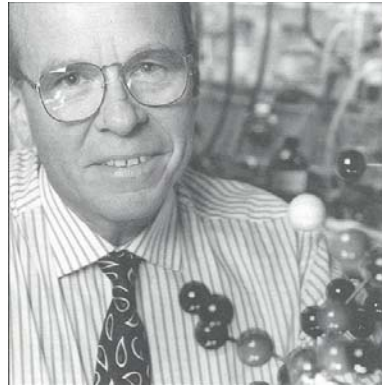


AKTUELLE FORSCHUNG – einige weitere herausragende Beispiele

Ryoji Noyori
(Nagoya University)

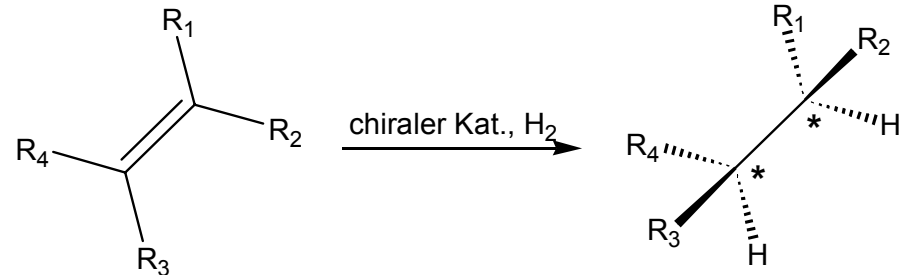


K. Barry Sharpless
(Scripps Research Institute)

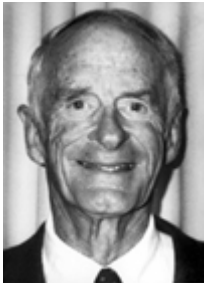


Nobelpreis 2001; asymmetrische Katalyse

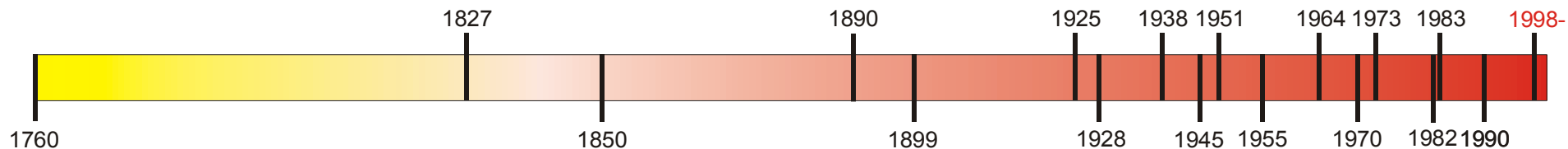
Noyori, Knowles: HYDRIERUNG



William S. Knowles
(Monsanto, St. Louis)



Historisches

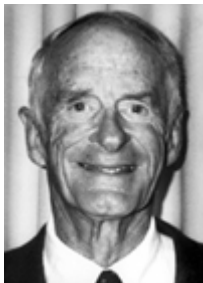


AKTUELLE FORSCHUNG – einige weitere herausragende Beispiele

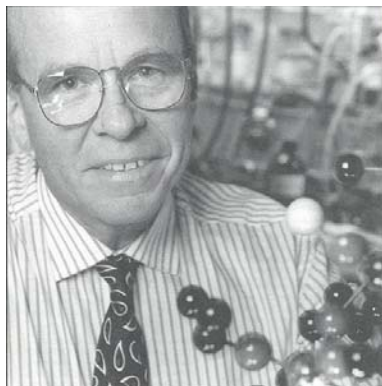
Ryoji Noyori
(Nagoya University)



William S. Knowles
(Monsanto, St.Louis)

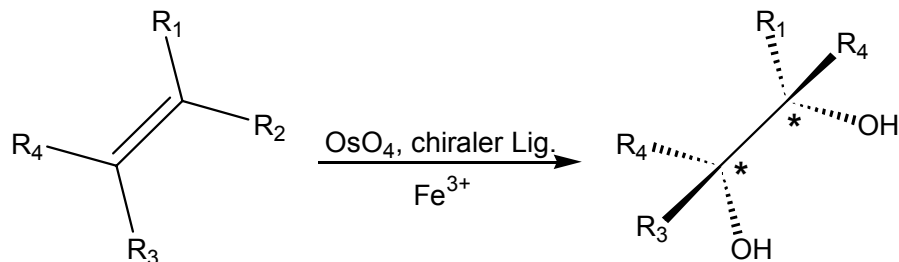


K. Barry Sharpless
(Scripps Research Institute)



Nobelpreis 2001; asymmetrische Katalyse

Sharpless: OXIDATION

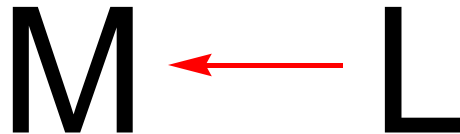


Prinzipien

1. Ligandentypen

verschiedene Wechselwirkungen zwischen einem Metallzentrum und einem Liganden möglich

σ -Bindung – der Ligand fungiert immer als ein σ -Elektronendonator (basische Liganden \leftrightarrow saure Metallzentren)



σ -Bindung: Bindungselektronen
in der Bindungsachse

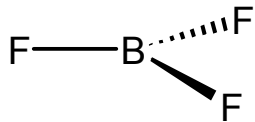
Prinzipien

2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

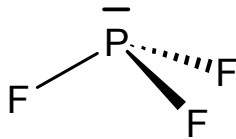
organische Chemie, allgemein Chemie der Hauptgruppenelemente:

VSEPR-Modell: „**V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion“

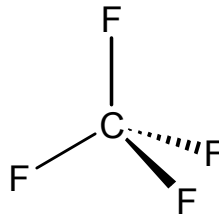
Ermittlung der Geometrie einer Verbindung durch Anordnen der „Liganden“ und freien Elektronenpaare an einer Kugeloberfläche mit größtmöglichem Abstand voneinander



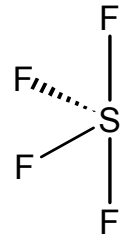
trigonal planar



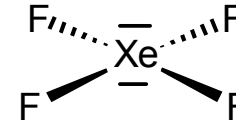
pseudotetraedrisch
trigonal pyramidal



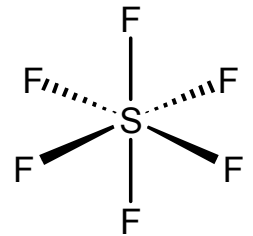
tetraedrisch



pseudo-trigonal-
bipyramidal
„saw-horse shape“



pseudo-oktaedrisch
quadratisch planar



oktaedrisch

Prinzipien

2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

Übergangsmetallchemie: mit wenigen Ausnahmen ist das VSEPR Modell **nicht anwendbar**.

- Die Elektronen vom Metall können nicht als „freie Elektronenpaare“ betrachtet werden.
- Die Geometrie von Komplexen hängt aber sehr wohl von der Anzahl der Elektronen am Metall („**electron count**“) ab.
- die **oktaedrische** Struktur ist die bei weitem häufigste mit verschiedensten Metallen in verschiedenen Oxidationsstufen mit verschiedener Elektronenkonfiguration.

Prinzipien

2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

Alfred Werner: Welche Struktur haben $\text{Co(III)Ammin-Chloride}$ –



Alfred Werner (1866-1919)

Nobelpreis 1913

erstmalige Vorstellung seiner
Koordinationstheorie:

1893 (mit 26 Jahren!)

Prinzipien

2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

Alfred Werner: Welche Struktur haben Co(III)Ammin-Chloride –

Problem: $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ (2 Isomere), $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$
praseo und violeo purpureo luteo

wie würde man das Problem heute lösen?

Einkristallröntgenstruktur!

IR und Raman

Prinzipien

2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

Alfred Werner: Welche Struktur haben Co(III)Ammin-Chloride –

Problem: $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ (2 Isomere), $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$
praseo und violeo purpureo luteo

Ende des 19. Jhdts:

die anorganische Chemie ist in einer „Krise“: Struktur anorganischer Verbindungen (Übergangsmetall-solvate, aber auch z.B. auch PCl_5) werden heiss diskutiert, während die organische Chemie schon viel weiter war: **Valenzmodell** (vierbindiger Kohlenstoff)

Prinzipien

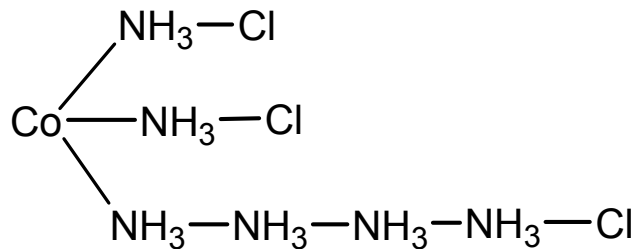
2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

Alfred Werner: Welche Struktur haben Co(III)Ammin-Chloride –

Problem: $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ (2 Isomere), $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$
praseo und violeo purpureo luteo

vorherrschende Theorie:

Christian W. Blomstrand „Die Chemie der Jetztzeit“:



„Kettentheorie“

Co(III) – dreiwertig!

Prinzipien

2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

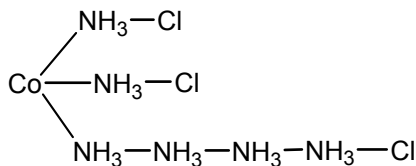
Alfred Werner: Welche Struktur haben Co(III)Ammin-Chloride –

Problem: $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ (2 Isomere), $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$
praseo und violeo purpureo luteo

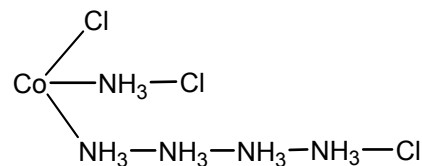
vorherrschende Theorie:

Christian W. Blomstrand „Die Chemie der Jetztzeit“:

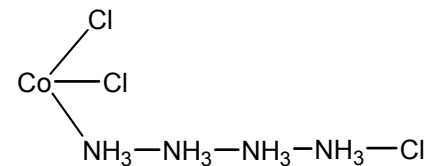
und es war stimmig:



mit Ag⁺ **drei** Äq. AgCl



mit Ag⁺ **zwei** Äq. AgCl



mit Ag⁺ **ein** Äq. AgCl

Prinzipien

2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

Alfred Werner: Welche Struktur haben Co(III)Ammin-Chloride –

Problem: $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ (2 Isomere), $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$
praseo und violeo purpureo luteo

zu kompliziert! sagt Werner (26 jährig)

...und gibt die Idee der **Valenz** auf! Cobalt kann eben mehr als drei Gruppen an sich binden, obwohl es nur dreiwertig ist.

Prinzipien

2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

Alfred Werner: Welche Struktur haben Co(III)Ammin-Chloride –

Problem: $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ (2 Isomere), $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$
praseo und violeo purpureo luteo

damit lässt sich alles recht einfach auflösen:

Durch die Silberfällungsexperimente weiss er, dass offensichtlich insgesamt immer sechs Gruppen an ein Cobalt binden

mit welcher Geometrie? Wie kann er das herausfinden?

Prinzipien

2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

Alfred Werner: Welche Struktur haben Co(III)Ammin-Chloride –

Problem: $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ (2 Isomere), $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$
praseo und violeo purpureo luteo

durch **Abzählen** der **ISOMERE**:

Will man eine regelmässige Anordnung beibehalten, dann ergeben sich folgende Möglichkeiten:

Prinzipien

2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

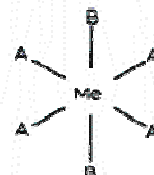
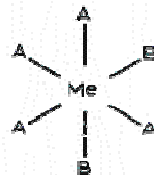
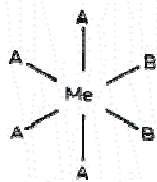
Alfred Werner: Welche Struktur haben $\text{Co(III)Ammin-Chloride}$ –

Problem: $\text{Co(NH}_3)_4\text{Cl}_3$ (2 Isomere), $\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}_3$, $\text{Co(NH}_3)_6\text{Cl}_3$

praseo und violeo

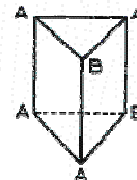
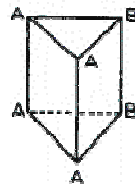
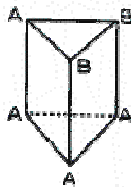
purpureo

luteo



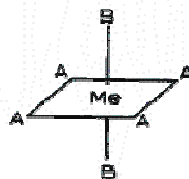
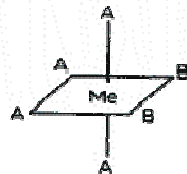
planar

drei Isomere



trigonales Prisma

drei Isomere



Oktaeder

zwei Isomere

Fig.2.

Prinzipien

2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

Alfred Werner: Welche Struktur haben Co(III)Ammin-Chloride –

Problem: $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ (2 Isomere), $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$
praseo und violeo purpureo luteo

→ Cobalt muss **OKTAEDRISCH** umgeben sein, da nur zwei Isomere beobachtet wurden

sein wissenschaftliches Leben widmet Werner der Untermauerung dieser Theorie durch experimentelle Befunde (andere Liganden, Metalle, usw...)

→ Nobelpreis 1913

Prinzipien

2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

Koordinationszahlen und Komplexgeometrien

Koordinationszahl (KZ): gibt die Anzahl an dem am Metall koordinierten Gruppen an (= Anzahl der σ -Bindungen)

Komplexgeometrien:

KZ=1



Prinzipien

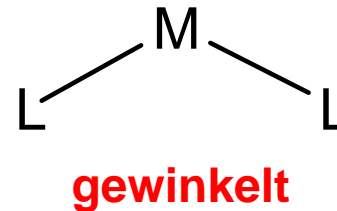
2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

Koordinationszahlen und Komplexgeometrien

Koordinationszahl (KZ): gibt die Anzahl an dem am Metall koordinierten Gruppen an (= Anzahl der σ -Bindungen)

Komplexgeometrien:

KZ=2



Prinzipien

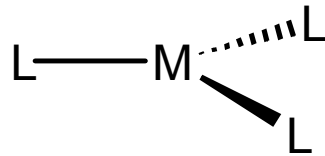
2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

Koordinationszahlen und Komplexgeometrien

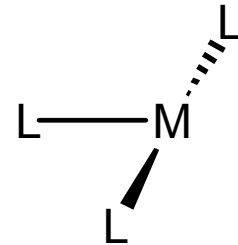
Koordinationszahl (KZ): gibt die Anzahl an dem am Metall koordinierten Gruppen an (= Anzahl der σ -Bindungen)

Komplexgeometrien:

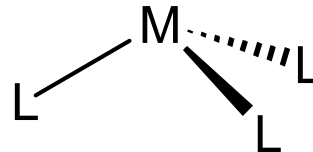
KZ=3



trigonal planar



T-shape



trigonal pyramidal

Prinzipien

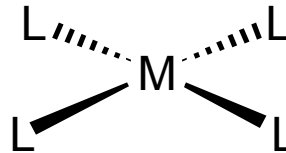
2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

Koordinationszahlen und Komplexgeometrien

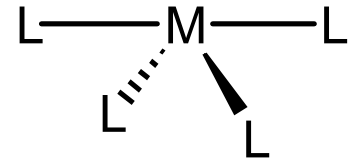
Koordinationszahl (KZ): gibt die Anzahl an dem am Metall koordinierten Gruppen an (= Anzahl der σ -Bindungen)

Komplexgeometrien:

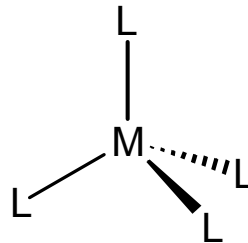
KZ=4



quadratisch planar



**„Sägebock“
(saw-horse)**



tetraedrisch

Prinzipien

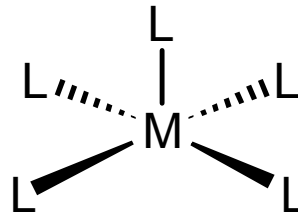
2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

Koordinationszahlen und Komplexgeometrien

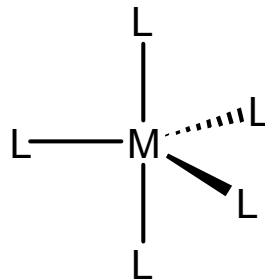
Koordinationszahl (KZ): gibt die Anzahl an dem am Metall koordinierten Gruppen an (= Anzahl der σ -Bindungen)

Komplexgeometrien:

KZ=5



quadratisch pyramidal



trigonal bipyramidal

Prinzipien

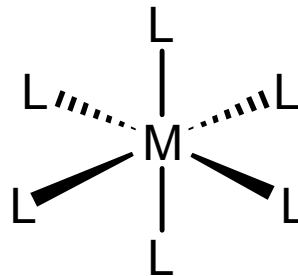
2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

Koordinationszahlen und Komplexgeometrien

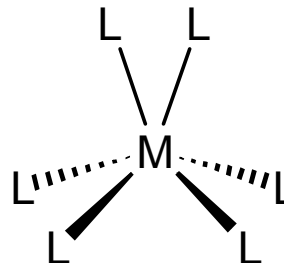
Koordinationszahl (KZ): gibt die Anzahl an dem am Metall koordinierten Gruppen an (= Anzahl der σ -Bindungen)

Komplexgeometrien:

KZ=6



oktaedrisch



trigonal prismatisch

Prinzipien

2. Geometrien von Komplexen, Koordinationszahlen

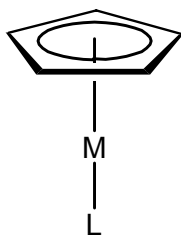
Koordinationszahlen und Komplexgeometrien

Koordinationszahl (KZ): gibt die Anzahl an dem am Metall koordinierten Gruppen an (= Anzahl der σ -Bindungen)

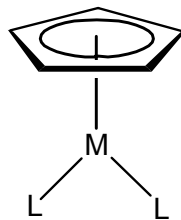
Komplexgeometrien:

Organometallchemie: oft sehr „verzogene“ Geometrien durch Mehrelektronendonator-Liganden

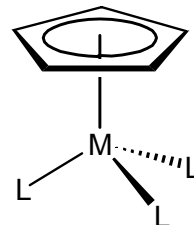
z.B. C_5H_5 – Cyclopentadienyl (Cp): $6e^-$ -Donor



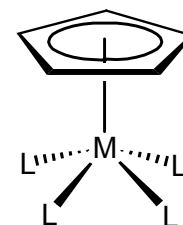
KZ=4



KZ=5



KZ=6



KZ=7

„Halfsandwich-Komplexe“, „piano-stool“-Geometrien