

Am Anfang hatte die Farbe von Koordinationsverbindungen die Forscher fasziniert und die Farbenvielfalt hat sich in der Namensgebung der neuen Verbindungsklasse widergespiegelt. Bei der heute bekannten Vielzahl von Komplexen reicht dieses Kriterium für die Nomenklatur nicht mehr aus und neue Regeln sind notwendig, um die verschiedenen Komplexe und deren Strukturen eindeutig zu beschreiben.

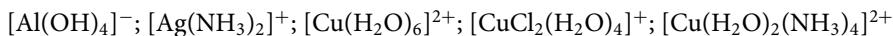
2.1 IUPAC-Nomenklatur von Koordinationsverbindungen

Die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) gibt regelmäßig Richtlinien für die Nomenklatur von Verbindungen heraus. 2005 wurden neue Empfehlungen zur Nomenklatur von anorganischen Verbindungen herausgegeben, die auch die Koordinationschemie betreffen. Im Falle von Komplexen gibt es Regeln für die Aufstellung der Komplexformeln und Regeln für die systematische Benennung der Komplexe [12].

2.1.1 Aufstellung von Komplexformeln

Ein Komplex besteht aus dem Zentralatom und einer bestimmten Anzahl von Liganden. Die Beispiele aus der Einleitung haben bereits gezeigt, dass Komplexe anionisch, kationisch oder neutral sein können. Diese vier Punkte müssen in der Komplexformel enthalten sein: Zentralatom, Liganden, Anzahl und Ladung. Um Komplexe von anderen Verbindungen unterscheiden zu können, wird die Koordinationseinheit in eckige Klammern geschrieben, die Ladung wird, wenn vorhanden, als Exponent angegeben. In den Klammern kommt das Zentralatom vor den Liganden. Letztere folgen in alphabetischer Reihenfolge, wobei

Abkürzungen (z. B. py für Pyridin oder en für Ethylendiamin) genauso behandelt werden wie Formeln. Für eine bessere Übersicht werden Abkürzungen und mehratomige Liganden in runden Klammern angegeben. Wir sehen uns noch einmal die Beispiele aus der Einleitung an:



Die Regeln wurden in allen Fällen eingehalten. Unter bestimmten Voraussetzungen kann es vorkommen, dass zwei oder mehr Isomere für ein und dieselbe Koordinationseinheit möglich sind. Ein klassisches Beispiel dafür ist der Cobalt(III)-chlorid-Komplex mit vier Ammoniak-Liganden, wo eine grüne (praseo) und eine violette (violeo) Variante isoliert wurde. Die beiden Komplexe unterscheiden sich in der Stellung der zwei am Cobalt gebundenen Chloridionen zueinander. Die stehen im ersten Fall nebeneinander, das heißt sie sind *cis*-ständig, während sie sich bei der violetten Verbindung gegenüber stehen, das nennt man *trans*. Solche Strukturinformationen stehen vor der Komplexformel und werden kursiv gesetzt. Im Folgenden sind die Regeln noch einmal zusammengefasst:

- Koordinationseinheit in eckige Klammern, ggf. Ladung als Exponent
- Zentralatom vor Liganden
- Alphabetische Reihenfolge bei den Liganden (Abkürzungen wie Formeln)
- Mehratomige Liganden sowie Abkürzungen in runde Klammern
- Oxidationszahl als Exponent hinter dem Zentralatom
- Strukturinformationen vor die Komplexformel mit Hilfe von Vorsilben *cis*-, *trans*-, *fac* (facial), *mer* (meridional).

2.1.2 Nomenklatur der Komplexe

Die Nomenklatur betrifft den systematischen Namen der Komplexe, das heißt wie wir den Namen aussprechen bzw. ausschreiben. Da wird $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ *nicht* wie in der Formel ausgeschrieben – dieser Name würde Zuhörer bzw. Leser in die Irre führen. Der systematische Name ist Tetrahydroxidoaluminat(III) bzw. Tetrahydroxidoaluminat(1–). Wir sehen, dass im Gegensatz zur Formel die Liganden vor dem Zentralatom angegeben werden und deren Anzahl in griechischen Zahlen vorangestellt wird – das ist analog zur organischen Chemie, wo die Anzahl der Substituenten genauso angegeben wird. Ein Beispiel wäre das 1,2-Dichlorethan.

Um nun bei komplizierteren Liganden nicht durcheinander zu kommen, werden diese in Klammern angegeben und mit den Präfixen bis, tris, tetrakis, ... versehen. Ein gutes Beispiel sind die beiden Kupfer-Komplexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$. Beim ersten Komplex sind Wasser (aqua) und Ammoniak (ammin) die Liganden und der Name lautet Tetraammindiaquakupfer(II) – beides sind einfache Liganden und der Name ist eindeutig. Beim zweiten Komplex wurde anstelle

Tab. 2.1 Übersicht über die Namen häufig verwendeter anionischer und neutraler Liganden. Die alte Formulierung entspricht den Regeln vor 2005, die noch in vielen Lehrbüchern zu finden ist, aber nicht mehr verwendet werden sollte

Anionische Liganden		Neutrale Liganden		
Abkürzung	Alt	Neu	Abkürzung	
F ⁻	fluoro	fluorido	H ₂ O	aqua
Cl ⁻	chloro	chlorido	NH ₃	ammin
OH ⁻	hydroxo	hydroxido	CO	carbonyl
CN ⁻	cyano	cyanido	NO	nitrosyl
NCO ⁻		cyanato		
O ²⁻	oxo, oxido	oxido		
NH ²⁻		amido		
H ⁻		hydrido		

von Ammoniak Methylamin als Ligand verwendet. Nun lautet der Name Diaquatetraakis(methylamin)kupfer(II). Hätten wir Tetramethylamin geschrieben, könnten wir damit auch das Kation N(CH₃)₄⁺ meinen.

Anhand der bisher aufgeführten Beispiele sehen wir, dass keine Leerzeichen zwischen den Namen einer Koordinationseinheit gelassen werden. Die Liganden werden konsequent in alphabetischer Reihenfolge angegeben – dabei kann sich die Reihenfolge im Vergleich zur Komplexformel ändern! Anionische Liganden enden auf *-o* (z. B. hydroxido), bei neutralen oder formal positiv geladenen Liganden gibt es keine bezeichnende Endung (z. B. methylamin). Neutralliganden werden i. d. R. in runde Klammern eingeschlossen. Bei dieser Regel gibt es Ausnahmen, nämlich die häufig verwendeten Liganden ammin (NH₃), aqua (H₂O), carbonyl (CO) und nitrosyl (NO). Für diese Liganden werden auch „spezielle“ Namen verwendet – also aqua anstelle von Wasser.

Wenn die Benennung der Liganden abgeschlossen ist, kommt der Name des Zentralatoms. Bei anionischen Komplexen gibt es wieder eine bezeichnende Endung – in diesem Fall *-at*. Das haben wir bereits im ersten Beispiel gesehen, den Tetrahydroxidoaluminat(III) bzw. Tetrahydroxidoaluminat(1–). Damit ist es schon fast geschafft. Es fehlt noch die Ladung des Komplexes, die in runden Klammern hinter dem Namen kommt. Allerdings kann beim Namen alternativ auch die Oxidationsstufe des Metallatoms hinter dem Namen in runden Klammern mit römischen Ziffern angegeben werden – die Ladung des Komplexes wird mit arabischen Ziffern angegeben. Was angegeben wird ist egal – aus der Oxidationsstufe des Metallatoms kann die Ladung des Komplexes bestimmt werden und anders herum. In diesem Buch wird, abgesehen von den einführenden Beispielen, konsequent die Oxidationsstufe des Metallatoms angegeben.

Nun fehlt nur noch die zusätzliche Strukturinformation, die genauso wie bei der Formel vor dem Namen des Komplexes angegeben wird. Unsere zwei Cobaltkomplexe heißen *cis-* bzw. *trans-*Tetraammindichloridocobalt(III)chlorid. Im Folgenden sind die Regeln noch einmal kurz zusammengefasst und in Tab. 2.1 ist eine Übersicht über die Namen einfacher, häufig verwendeter anionischer und neutraler Liganden gegeben. Es sei kurz darauf hingewiesen, dass vor der Neuauflage der Regeln zur IUPAC Nomenklatur von

Tab. 2.2 Beispiele zur Veranschaulichung der Nomenklatur von Komplexen

Komplexformel	Systematischer Name
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	Natriumtetrahydroxidoaluminat(III) oder Natriumtetrahydroxidoaluminat(1-)
$\text{K}[\text{CrF}_4\text{O}]$	Kaliumtetrafluoridooxidochromat(V) oder Kaliumtetrafluoridooxidochromat(1-)
$(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$	Ammoniumhexachloridoplumbat(IV) oder Ammoniumhexachloridoplumbat(2-)
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	Pentaamminchloridocobalt(III)chlorid oder Pentaamminchloridocobalt(2+)chlorid
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$	Pentaaquahydroxidoaluminium(III)chlorid oder Pentaaquahydroxidoaluminium(2+)chlorid
$[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$	Diammintetrachloridoplatin(IV) oder Diammintetrachloridoplatin(0)

anorganischen Verbindungen in 2005 einige Liganden anders benannt wurden, und diese Namen noch in vielen Lehrbüchern sowie in der älteren Literatur zu finden sind. In Tab. 2.2 werden die Nomenklaturregeln noch einmal durch einige weitere Beispiele verdeutlicht.

- Liganden in alphabetischer Reihenfolge vor dem Namen des Zentralatoms, unabhängig von der Anzahl. Die Zahl der Liganden wird in griechischen Zahlen vorangestellt.
- Die Präfixe di, tri, tetra, penta, hexa ... werden bei einfachen Liganden verwendet, die Präfixe bis, tris, tetrakis, etc. werden bei komplizierten Ligandennamen verwendet, die dann in Klammern geschrieben werden. Zum Beispiel diammin für $(\text{NH}_3)_2$, aber bis(methylamin) für $(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$, um eine Unterscheidung vom Dimethylamin $(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)$ zu gewährleisten.
- Es werden keine Leerzeichen zwischen den Namen gelassen, die zur selben Koordinationseinheit gehören.
- Anionische Liganden enden auf -o, neutrale und formal kationische Liganden ohne den Ladungszustand bezeichnende Endung
- Neutralliganden werden in runde Klammern eingeschlossen, Ausnahmen: ammin, aqua, carbonyl, nitrosyl
- Nach dem Liganden kommt die Bezeichnung des Zentralatoms. Bei anionischen Komplexen wird die Endung -at angehängt.
- Oxidationszahl des Zentralatoms (römische Ziffern) oder Ladung der Koordinationseinheit (arab. Ziffern + Ladung) hinter den Namen in runden Klammern
- Strukturinformationen vor den Komplexnamen mit Hilfe von Vorsilben *cis*, *trans*, *fac* (facial), *mer* (meridional). Wenn ein Ligand grundsätzlich verschiedene Atome zur koordinativen Bindung mit dem Zentralatom zur Verfügung stellen kann, werden die am Zentralatom gebundenen Atome durch ihre kursiv gedruckten Symbole nach dem Ligandennamen angezeigt, z. B. Dithiooxalat-Dianion ($\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$) wird dithiooxalato-S,S genannt, wenn das Zentralatom über die beiden S-Atome koordiniert ist.

2.2 Nomenklatur von metallorganischen Verbindungen

Basierend auf Eigenschaften und Reaktivitäten gibt es keine klare Abgrenzung zwischen Koordinationsverbindungen und metallorganischen Verbindungen. Im folgenden Kapitel werden wir lernen, dass metallorganische Verbindungen – per Definition nach IUPAC – eine Metall-Kohlenstoff-Bindung besitzen. Diese Definition spiegelt nicht immer die Eigenschaften der Verbindung wieder. Klassische Beispiele wären das Hexacyanidoferrat(II) und Hexacyanidoferrat(III), die komplexen Anionen vom sogenannten gelben und roten Blutlaugensalz, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Bei beiden Verbindungen koordiniert das Cyanid-Anion über den Kohlenstoff an das Eisenzentrum – sie besitzen also eine Metall-Kohlenstoff-Bindung. Die Eigenschaften und Bindungsverhältnisse lassen sich aber besser mit den Modellen für „Werner“-Komplexe erklären. Der in der Einleitung vorgestellte Nickelcarbonyl-Komplex vom Mond-Verfahren zur Aufreinigung von Nickel, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, das Tetracarbonylnickel(0), ist eine „klassische“ metallorganische Verbindung. Das Beispiel zeigt, dass bei metallorganischen Verbindungen die selben Nomenklaturregeln wie bei den Komplexen angewandt werden können und die IUPAC empfiehlt uns, dieses auch zu tun. Konsequenterweise schreiben wir in diesem Buch die Formel in eckige Klammern. Es ist jedoch bei metallorganischen Verbindungen durchaus üblich, diese Klammern wegzulassen, also $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu schreiben. Dies ist dann nicht im Einklang mit den IUPAC-Regeln. Die bei den Komplexen angewandte und laut IUPAC auch für metallorganische Verbindungen empfohlene Nomenklatur wird als Additionsnomenklatur bezeichnet. Alternativ können metallorganische Verbindungen aufgrund der Metall-Kohlenstoff-Bindung auch als Derivate von organischen Verbindungen aufgefasst werden und eine Nomenklatur im Einklang mit den Regeln der organischen Chemie ist möglich. Diese Substitutionsnomenklatur wird im Folgenden nur an ein paar ausgewählten Beispielen der Vollständigkeit halber vorgeführt.

Nach der **Additionsnomenklatur** werden metallorganische Verbindungen als Koordinationsverbindungen betrachtet, die durch Alkyl- oder Arylliganden stabilisiert werden. Diese Nomenklatur wird v. a. bei den Übergangsmetallen angewandt, um die es uns in diesem Buch auch geht. Die Verbindung $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2]$ nennen wir Diethyldimethyltitan. Die Komplexformel wird in eckige Klammern geschrieben und die Reihenfolge der Ligandennamen ist alphabetisch. Kationen und Anionen werden in Analogie zu den Komplexen durch die Ladung oder die Oxidationszahl des Zentralatoms klassifiziert. Anionen erhalten die Endung *-at*. $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)]^+$ ist Diethylmethyltitan(1+) oder -(IV) und $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ ist Tetracarbonylferrat(2-) oder -(–II). Bei metallorganischen Verbindungen ist es häufig schwierig, die Oxidationsstufe vom Metallzentrum genau zu bestimmen. In diesen Fällen empfiehlt es sich, die Gesamtladung der metallorganischen Einheit anzugeben. Sie ist immer eindeutig.

Bei der **Substitutionsnomenklatur** werden metallorganische Verbindungen als Metallorganyle, also als Derivate binärer Hydride aufgefasst. Sie werden in Analogie zu den Alkanen mit der Endung *-an* bezeichnet. Diese Variante findet v. a. bei Hauptgruppenmetallen ihre Anwendung. Da wir hier nicht mehr von einer Koordinationsverbindung

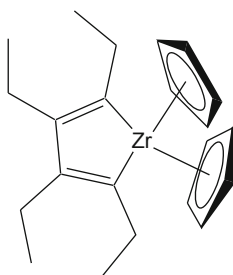


Abb. 2.1 Mit der Substitutionsnomenklatur lautet der Name Bis(cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethyl-1-zircona-cyclopenta-2,4-dien, mit der Additionsnomenklatur Bis(cyclopentadienyl)-1:4- η -1,2,3,4-tetraethylbuta-1,3-dienylzirkonium(IV)

ausgehen, wird die Formel ohne eckige Klammern geschrieben. $(C_2H_5)_2(CH_3)_2Sn$ ist Diethyldimethylstannan, nach der Additionsnomenklatur wäre der Name Diethyldimethylzinn. Bei der Substitutionsnomenklatur ist es auch möglich, metallorganische Verbindungen als organische Moleküle aufzufassen, in denen Metalle und auch andere Elemente anstelle von Kohlenstoff substituiert worden sind. In der Abb. 2.1 sehen wir so ein Beispiel, bei dem das Zirkonium als Teil eines Fünfrings aufgefasst wird.

Im weiteren Verlauf wenden wir für alle metallorganischen Verbindungen mit Übergangsmetallen konsequent die von der IUPAC empfohlene Additionsnomenklatur an. Wir fassen die wichtigsten Punkte noch einmal zusammen:

- Sowohl beim Aufstellen der Formeln als auch beim Namen werden bei metallorganischen Verbindungen die gleichen Regeln wie bei Koordinationsverbindungen angewandt. Das nennt man die Additionsnomenklatur.
- Mehrfachbindungen werden bei der Bestimmung der Koordinationszahl nicht berücksichtigt.
- Wenn sich die Oxidationsstufe des Metallzentrums nicht eindeutig bestimmen lässt, wird beim systematischen Namen bevorzugt die Ladung der gesamten Einheit angegeben.

2.2.1 Ligandennamen bei metallorganischen Verbindungen

Bei den bisher vorgestellten Liganden handelt es sich um Anionen (OH^-) oder neutrale Verbindungen (NH_3). Bei metallorganischen Verbindungen ist die genaue Zuordnung von Oxidationsstufen für Metall und Ligand schwieriger und kann sich auch in Abhängigkeit von verwendeten Liganden oder Metallzentrum umkehren. Ausschlaggebend dafür, wie die Bindung betrachtet wird, sind die Elektronegativitätsunterschiede zwischen dem Metallzentrum und dem koordinierten Kohlenstoffatom. Entsprechend kann der Ligand neutral oder als Anion am Metallzentrum koordinieren. In der IUPAC-Nomenklatur wer-

Tab. 2.3 Systematische Namen ausgewählter metallorganischer Liganden als anionische und neutrale Liganden

Ligand	Name Anion	Name neutral	Alternativer Name
CH ₃ -	methanido	methyl	
CH ₃ -CH ₂ -	ethanido	ethyl	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	propan-1-ido	propyl	
(CH ₃) ₂ -CH-	propan-2-ido	propan-2-yl 1-methylethyl	isopropyl
CH ₂ =CH-CH ₂ -	prop-2-en-1-ido	prop-2-en-1-yl	allyl
C ₆ H ₅ -	benzenido	phenyl	
C ₅ H ₅ -	cyclopentadienido	cyclopentadienyl	
CH ₃ -C(O)-	1-oxoethan-1-ido	ethanoyl	acetyl
CH ₂ =CH-	ethenido	ethenyl	vinyl

den beide Varianten unterschieden und im Folgenden werden beide kurz vorgestellt, um die Unterschiede aufzuzeigen. Im alltäglichen Gebrauch hat sich, wegen den Schwierigkeiten, die Oxidationsstufen genau zu bestimmen, die neutrale Beschreibung durchgesetzt und diese wird auch im weiteren Verlauf angewandt.

Werden die organischen Liganden als **Anionen** betrachtet, dann bekommen sie die Endung -ido in Analogie zu den anorganischen Anionen. Die Bezeichnung ist auf den ersten Blick vielleicht gewöhnungsbedürftig, dafür aber sehr systematisch. Wir vergleichen Chlor und Methan: Cl ist das Chlor-(atom), Cl⁻ nennen wir Chlorid und als Ligand in Komplexen sagen wir Chlorido. CH₄ heißt Methan, das entsprechende Anion CH₃⁻ heißt Methanid und der anionische Ligand in Komplexen wäre dann Methanido. Damit lautet der Name für den Komplex [TiCl₃Me] Trichloridomethanidotitan(IV). Aufgrund des großen Elektronegativitätsunterschiedes zwischen Titan (EN = 1.3) und sp³-hybridisiertem Kohlenstoff (EN = 2.5) kann man bei dieser Verbindung davon ausgehen, dass die Methylgruppe als Anion vorliegt und Titan die Oxidationsstufe +IV hat.

Ein anderer sehr häufig verwendeter anionischer Ligand für metallorganische Verbindungen ist das Anion des Cyclopentadiens, C₅H₅⁻, das Cyclopentadienid. Eine unter dem Trivialnamen Ferrocen bereits sehr lange bekannte Verbindung mit diesem Liganden ist das [Fe(C₅H₅)₂], das Bis(cyclopentadienido)eisen(II). Wie schon erwähnt ist die Zuordnung der Oxidationsstufen bei diesen Verbindungen häufig nicht eindeutig. In der Literatur werden bei den Ligandennamen i. d. R. die Bezeichnungen für **neutrale Liganden** verwendet. Sie bekommen dann die kennzeichnende Endung -yl. Unsere zwei Beispiele heißen nun Trichloridomethyltitan(IV) und Bis(cyclopentadienyl)eisen(II). Alle bisherigen Beispiele wurden mit dieser Variante der Nomenklatur benannt. Prinzipiell sind beide Möglichkeiten richtig und IUPAC-konform, solange nichts gegen eine negative Ladung beim Liganden spricht. In Tab. 2.3 sind für einige wenige Beispiele noch einmal die systematischen Namen als anionischer und neutraler Ligand gegeben. In Tab. 2.4 werden die Nomenklaturregeln anhand einiger weiterer Beispiele verdeutlicht.

Tab. 2.4 Beispiele zur Veranschaulichung der Nomenklatur von metallorganischen Verbindungen

Komplexformel	Systematischer Name
$[\text{OsEt}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$	Pentaammin(ethyl)osmium(+1)-chlorid
$\text{Li}[\text{CuMe}_2]$	Lithiumdimethylcuprat(-1)
$[\text{Rh}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})]$	(Phenylethynyl)(pyridin)bis(triphenylphosphan)rhodium(0)

2.3 Angaben zur Struktur

Gerade bei metallorganischen Verbindungen gibt es häufig viele verschiedene Varianten, wie ein Ligand an das Metall koordinieren kann. Wo bei den Koordinationsverbindungen die Donoratome der Liganden häufig eindeutig sind, können bei metallorganischen Verbindungen alle oder nur ausgewählte Kohlenstoffatome am Metallzentrum koordinieren und der Bindungsmodus kann sich auch bei einer Verbindung ändern bzw. unterscheiden. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, gibt es zusätzliche Bezeichnungsweisen unterschiedlicher Aussagekraft, die je nach Komplexität der Struktur angewandt werden können und auch sollten. Solche Strukturangaben sind nicht nur für metallorganische Verbindungen wichtig, auch bei vielen Koordinationsverbindungen, besonders wenn mehrere Metallzentren in einem Komplex vorkommen, sind zusätzliche Informationen notwendig, um aus den Namen die tatsächliche räumliche Struktur abzuleiten. In diesem Buch werden die μ -Notation und die η -Notation eingeführt. Die für deutlich komplexere Systeme gut geeignete κ -Notation wird kurz vorgestellt.

2.3.1 Die μ -Notation

Sowohl bei Koordinationsverbindungen wie auch bei metallorganischen Verbindungen treten häufig Liganden auf, die zwei oder mehr Donoratome besitzen. Diese können alle an dasselbe Metallatom koordinieren. In diesem Fall fungiert der Ligand als Chelatligand. Alternativ können an den Liganden zwei oder mehrere Metallatome gebunden sein. In diesem Fall liegt ein verbrückender Ligand (oder auch Brückenligand) vor. Dieser verbrückende Bindungsmodus wird mit dem griechischen Buchstaben μ (gesprochen mü) gekennzeichnet. Die Anzahl der mit einem Liganden verbrückten Metallzentren gibt eine tiefgestellte Zahl n mit $n \geq 2$ an, wobei auf den Index 2 normalerweise verzichtet wird. Der von Propan abgeleitete Ligand $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ kann über die 1- und 3-Position an das gleiche Metallzentrum als ein Chelatligand koordinieren. Dann handelt es sich um das Propan-1,3-diyl. Werden zwei Metallzentren verbrückt, lautet der Name μ -Propan-1,3-diyl.

Als verbrückende Liganden können auch einatomige Liganden dienen. So sind Komplexe mit μ -Hydrido- oder μ -Halogenido-Liganden keine Seltenheit. Es folgen drei Beispiele, um diese Regeln zu verdeutlichen. Der verbrückende Ligand wird häufig zuerst angegeben.

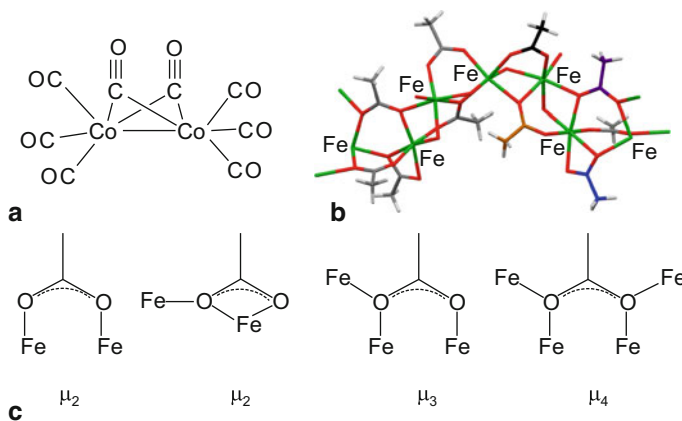


Abb. 2.2 **a** Struktur von Bis(μ -carbonyl)bis[tricarbonscobalt(0)] (*Co-Co*). **b** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Eisen(II)-acetat. **c** unterschiedliche Verbrückungsmodi des Acetat-Liganden [13]

Beim ersten Beispiel (Abb. 2.2a) handelt es sich um einen zweikernigen Cobaltcarbonylkomplex mit zwei verbrückenden Carbonylliganden. Die hier auftretende Metall-Metallbindung wird nach dem Namen mit zusätzlicher Klammer und in Kursivschrift gekennzeichnet. Der Name lautet Bis(μ -carbonyl)bis[tricarbonscobalt(0)] (*Co-Co*). Zwei Cobaltatome mit je drei einzähligen Carbonylliganden werden durch zwei verbrückende Carbonylliganden und eine Cobalt-Cobalt-Bindung zusammengehalten.

Das zweite Beispiel in Abb. 2.2 ist ein Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Eisen(II)-acetat. In der Summenformel liegen pro Eisen zwei Acetationen vor und die Koordinationszahl vom Eisen(II)-ion ist sechs. Das funktioniert nur, weil die Acetat-Ionen zwei bis vier Eisenionen verbrücken, wobei die Sauerstoffatome entweder einzählige sind oder eine μ_2 -Verbrückung ausbilden. Der tiefgestellte Lokant „zählt“ die Anzahl der verbrückten Metallzentren pro Acetat-Einheit. In Abb. 2.2c sind die vier unterschiedlichen Verbrückungsmodi, die im Festkörper realisiert wurden, gezeigt. Sie können als μ_2 -acetato, chelatisierend μ_2 -acetato, μ_3 -acetato und μ_4 -acetato klassifiziert werden.

Bei der dritten Verbindung handelt es sich um eine zehnkernige Thoriumverbindung mit dem Namen Ditriakontaaminhexadeca- μ -fluoridotetra- μ_3 -oxidotetra- μ_4 -oxidodecathorium(IV) und der Summenformel $[\text{Th}_{10}(\mu\text{-F}_{16})(\mu_3\text{-O}_4)(\mu_4\text{-O}_4)(\text{NH}_3)_{32}]^{8+}$ (Abb. 2.3). Die Thoriumatome sind durch vier Sauerstoffatome μ_4 -verbrückt. Dabei bilden sechs Thoriumatome mit den vier Sauerstoffatomen ein Adamantangerüst. Das gleiche Strukturmotiv ist auch in der Diamantstruktur und den Phosphoroxid-Strukturen (P_4O_6 und P_4O_{10}) zu finden. Die vier übrigen Thoriumatome besetzen die jeweils vierte Position über den Sauerstoffatomen (Abb. 2.3 ganz links). Immer drei Thoriumatome vom Adamantangerüst werden von weiteren vier Sauerstoffatomen μ_3 -verbrückt und die äußeren Thoriumatome werden mit dem Grundgerüst durch die μ_2 -verbrückenden Fluoridionen verbunden (Abb. 2.3 mitte). Die Koordinationssphäre um das Thorium wird nun

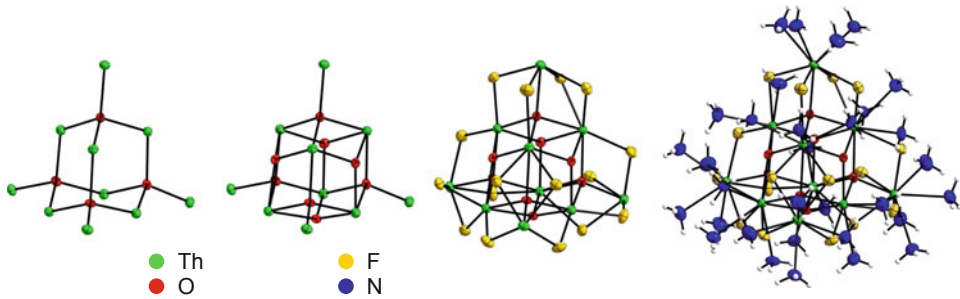


Abb. 2.3 Systematischer Aufbau einer zehnkernigen Thoriumverbindung mit μ_4 - und μ_3 -verbrückenden Oxidionen und μ -verbrückenden Fluoridionen [14]

durch 32 Ammoniakmoleküle abgesättigt. Dabei erreicht das Thorium die Koordinationszahlen 9 und 10, die selten sind, bei einem so großen Ion aber nicht unerwartet (Abb. 2.3 rechts).

2.3.2 Die η -Notation

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe als Liganden können über die π -Elektronen anstelle vom freien Elektronenpaar an das Zentralatom koordinieren. Dabei sind verschiedene Modi möglich, die mit der „hapto“-Nomenklatur unterschieden werden können. Als Beispiel betrachten wir das 1-Ethenylcyclopenta-2,4-dien-1-yl. Das Metall kann über die π -Elektronen am Ethen oder am Cyclopenta-2,4-dien-1-yl koordiniert werden. Bei der ersten Variante wäre der Ligand das Cyclopenta-2,4-dien-1-yl- η^2 -ethen und bei der anderen das Vinyl- η^5 -cyclopentadienyl. Beide Varianten sind in Abb. 2.4 gegeben.

Die Anzahl der am Metall koordinierten ungesättigten C-Atome wird durch die hochgestellte Zahl hinter dem griechischen Buchstaben η (Eta) angegeben. Gelesen wird η^n dann als n-hapto also trihapto ($n=3$), tetrahapto ($n=4$) usw. Koordinieren beim Benzen alle C-Atome, dann ist es als η^6 -Benzen gebunden. Genauso ist ein über alle fünf C-Atome koordiniertes Cyclopentadienyl als η^5 -cyclopentadienyl gebunden. Wird anstelle der π -Bindungen eine σ -Bindung zu einem der C-Atome ausgebildet, bezeichnen wir den Liganden als σ -cyclopentadienyl oder η^1 -cyclopentadienyl. Sind an einer Bindung nicht alle ungesättigten Zentren eines Liganden beteiligt oder lässt ein Ligand mehrere Bindungsvarianten zu, so werden vor dem Zeichen η die entsprechenden Lokanten, also Zahlen, die das Atom beschreiben, eingeführt. Mit einem Bindestrich lassen sich mehrere aufeinanderfolgende C-Atome zusammenfassen. Wenn zwischendurch welche ausgelassen werden, wird dieses mit einem Doppelpunkt zwischen den Lokanten verdeutlicht, wie bei den folgenden Beispielen in Abb. 2.5 zu sehen.



<http://www.springer.com/978-3-642-41684-2>

Koordinationschemie

Grundlagen und aktuelle Trends

Weber, B.

2014, XIV, 252 S. 171 Abb., 8 Abb. in Farbe., Softcover

ISBN: 978-3-642-41684-2