

Zusammenfassung Reaktionsmechanismen

Photochemische Reaktionen von Komplexen:

Photophysikalische Aspekte:

Elektronische Anregung findet durch Absorption von Photonen statt. Die Natur der elektronischen Anregung ist im MO-Schema eines oktaedrischen Komplexes definiert: Ligandenfeld-Übergang, Metall-Ligand Charge-Transfer, Ligand-Metall Charge-Transfer, Intraligand-Übergang, Intervalenz-Übergänge und Metall-Solvens Charge-Transfer Anregungen werden unterschieden.

Die Lebensdauer der elektronisch angeregten Zustände ist für die folgenden photochemischen Primärprozesse von Bedeutung. Mit der primären elektronischen Anregung ist eine Schwingungsanregung, ein vertikaler Übergang nach dem *Franck-Condon-Prinzip*, verbunden. Die überschüssige Schwingungsenergie wird rasch an das umgebende Medium abgegeben.

Photochemische Primärprozesse:

Es schließen sich photochemische Primärprozesse wie Bindungsbrüche, bimolekulare Substitutionen oder Redoxvorgänge an, in denen sich die präparative Nützlichkeit photochemischer Reaktionen manifestiert.

Unimolekulare Primärprozesse umfassen Lumineszenz, strahlungslose Deaktivierung durch Wärmeübertragung, Dissoziations-/Assoziationsprozesse, bei denen ein Ligand abgespalten und ein neuer aufgenommen wird, homolytische Bindungsspaltungen unter Radikalbildung und reduktive Eliminierungen z.B. von molekularem Wasserstoff.

Bimolekulare Primärprozesse umfassen vor allem Elektronentransferreaktionen nach Metall-Ligand Charge-Transfer.

Präparative Nützlichkeit:

Gängige Prozesse nach Ligandenfeld-Übergängen sind Photodecarbonylierungen, bei denen ein CO-Molekül aus Carbonylkomplexen abgespalten wird, und Photodissoziationen mit homolytischen Bindungsbruch. Photodecarbonylierungen sind präparativ nützlich für photochemische Substitutionen an Metallcarbonylkomplexen, da die photochemische Anregung die Depopulation M-CO-bindender und die Population M-CO-antibindender Molekülorbitale und damit die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich steigert. Es tritt stets der am schwächsten gebundene Ligand aus, so dass in der Regel nicht alle Carbonylliganden substituiert werden können.

Photochemische Reaktionen unter Spaltung von Metall-Metall-Bindungen nutzen Metall-Metall-Einfachbindungen als Schwachstelle im Molekül zu homolytischer Spaltung und die entstehenden Radikale für Folgereaktionen.

Photochemische Reaktionen unter Spaltung von Metall-Wasserstoff-Bindungen nutzen die nach photochemischer Anregung aus einkernigen Di- und Oligohydriden durch reduktive Eliminierung von Diwasserstoff entstehenden hochreaktiven Spezies für Folgereaktionen mit inerten Partnern.

Photochemische Reaktionen unter Spaltung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen nutzen die nach photochemischer Anregung durch Photodesalkylierung erzeugten reaktiven Organometallfragmente für Folgereaktionen.

Gängiger Prozess nach Metall-Ligand Charge-Transfer ist die Photooxidation.

Reaktionsmechanismen von Komplexen:

Redoxreaktionen:

Für die Arbeiten zu Elektronenübertragungen an Metallen wurden zwei Nobelpreise vergeben: 1983 an *Henry Taube* für experimentelle Untersuchungen und 1992 an *Rudolph A. Marcus* für theoretische Arbeiten. Es wird zwischen zwei Kategorien von Redoxreaktionen unterschieden: dem Innen- und dem Außensphärenmechanismus.

Bei der Innensphärenreaktion kann ein Einäquivalentprozess, der mit einer Änderung der Oxidationszahl um eins verbunden ist und bei dem die Übertragung von Elektronen oder Radikalen erforderlich ist, oder ein Zweiäquivalentprozess auftreten. Beim Zweiäquivalentprozess ändert sich die Oxidationszahl um zwei Einheiten, wobei häufig eine oder mehrere Gruppen übertragen werden und der Mechanismus damit einer nucleophilen Substitution ähneln kann.

Beim Innensphärenmechanismus bildet sich aus den Edukt-Komplexen zuerst ein Vorläufer- oder Precursor-Komplex, in dem Oxidations- und Reduktionsmittel über einen Brückenliganden miteinander verknüpft sind. Durch Elektronentransfer bildet sich aus diesem der Folgekomplex, der anschließend in die Produkt-Komplexe zerfällt.

Die Innensphärenreaktionen unterscheiden sich in ihren Reaktionsprofilen dahingehend, ob Elektronentransfer, Precursorbildung oder Nachfolgerzerfall geschwindigkeitsbestimmend sind. In speziellen Fällen liegen Vorläufer- und/oder Nachfolgerkomplex in einer Energiemulde und sind detektier- oder sogar isolierbar. Der intramolekulare Elektronentransfer kann konzertiert oder stufenweise erfolgen.

Die Außensphärenreaktion findet bei substitutionsträgen Komplexen statt. In diesem Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Elektronentransfers sehr viel größer als die Substitution eines Liganden an den miteinander reagierenden Komplexen. Stehen trotz eines labilen Komplexes keine Liganden für eine Brückenbildung zur Verfügung, können die redoxaktiven Metalle ebenfalls keinen gemeinsamen Komplex bilden.

Beim Außensphärenmechanismus treffen sich die Edukt-Komplexen zuerst zur Bildung eines Vorläufer- oder Begegnungskomplexes, für den keine chemischen Bindungen gebildet oder gelöst werden und in dem Oxidations- und Reduktionsmittel von einer gemeinsamen Solvathülle umgeben sind. Der Elektronentransfer unter Ausbildung des losen Folgekomplexes erfolgt über zwei intakte Koordinationssphären. In einer schnellen Reaktion entfernen sich die Produkt-Komplexe aus der gemeinsamen Solvathülle des Folgekomplexes.

Damit bei der Außensphärenreaktion ein Elektronenübergang stattfinden kann, muss der Vorläuferkomplex aktiviert werden: Da sich die Kerengeometrie nach dem *Franck-Condon-Prinzip* beim Elektronentransfer nicht ändert, muss die passende Geometrie für den Elektronentransfer vorher eingenommen werden. Für die Angleichung der Energien der beteiligten Orbitale ist eine als *Franck-Condon-Barriere* bezeichnete Aktivierungsenergie notwendig.

In die freie Aktivierungsenthalpie der Reaktion gehen eine Reihe von Faktoren ein: 1. die innere Reorganisationsenergie, die für die Umlagerung der Ligandensphäre der Reaktanden, Dehnung und Stauchung von Bindungen benötigt wird; 2. die äußere Reorganisationsenergie, die für die Umorganisation der Lösungsmittelmoleküle in der Solvathülle außerhalb der ersten Koordinationssphäre aufgebracht werden muss; 3. ein elektrostatischer Term, der die aufgewandte Energie zur Annäherung der Reaktionspartner, gegebenenfalls entgegen elektrostatische Abstoßung, und die freigesetzte Energie des Zerfalls des aktivierten Komplexes enthält. Zudem hängt die Aktivierungsbarriere von der thermodynamischen Triebkraft, der freien Reaktionsenergie, ab.

Die Marcus-Theorie geht davon aus, dass sich die Energiebarrieren der Reaktanden additiv verhalten. Daraus leitet sich die Marcus-Kreuzbeziehung her, nach der sich die Gesamtgeschwindigkeitskonstante aus den Selbstaustauschgeschwindigkeitskonstanten jedes Redoxpaares und der Gleichgewichtskonstanten der Gesamtreaktion als gewichteter Mittelwert berechnen lässt. Die Marcus-Gleichung kann nach Logarithmieren der Geschwindigkeitskonstanten als lineare Freie-Enthalpie-Beziehung ausgedrückt werden.

Substitutionsreaktionen:

Mechanismus, Stereochemie und Geschwindigkeit nucleophiler Substitutionsreaktionen von Komplexen sind durch reagierende wie nicht reagierende Gruppen, das Reaktionsmedium sowie Zahl und geometrische Anordnung der Liganden bestimmt. Aus mechanistischer Sicht kann der Prozess dissoziativ- wie assoziativ-aktiviert ablaufen, aus stereochemischer Sicht sowohl stereospezifisch als auch -unspezifisch. Die Geschwindigkeit wird durch die Energie bestimmt, die für die Abspaltung des Nucleofugs bzw. die Anlagerung des Nucleophils erforderlich ist.

Substitutionsreaktionen in der anorganischen Chemie werden nach der relativen Bedeutung des Bindungsbruchs und der Bindungsbildung in vier Klassen eingeteilt: dissoziativ, assoziativ und den dazwischen liegenden wechselseitigen Austausch, der dissoziativ oder assoziativ initiiert sein kann.

Beim dissoziativen Mechanismus erfolgt im ersten Schritt die Abspaltung eines Liganden unter Erniedrigung der Koordinationszahl; es tritt eine niedriger koordinierte Zwischenstufe auf. Die Koordinationslücke wird dann vom neu eintretenden Liganden gefüllt. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur von der Konzentration des Komplexes ab, der Verlust des Liganden ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Es handelt sich um eine Reaktion erster Ordnung.

Beim assoziativen Mechanismus erfolgt im ersten Schritt die Anlagerung des neu eintretenden Liganden unter Erhöhung der Koordinationszahl; es tritt eine höher koordinierte Zwischenstufe auf. Anschließend wird die Abgangsgruppe abgespalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von beiden Eduktkonzentrationen ab.

Dissoziativer und assoziativer Mechanismus sind Grenzfälle, der tatsächliche Mechanismus liegt dazwischen und erfolgt wahrscheinlich konzertiert nach einem Austauschmechanismus. Beim Austauschmechanismus fehlt das Zwischenprodukt. Hat im Übergangszustand die Bindungsaufnahme die größere Bedeutung, liegt ein assoziativer Austausch vor, die Reaktionsgeschwindigkeit hängt stärker von der eintretenden Gruppe ab. Ist der Bindungsbruch bedeutender, liegt ein dissoziativer Austausch vor, die Reaktionsgeschwindigkeit hängt stärker von der austretenden Gruppe ab.

Dissoziativ-aktivierte nucleophile Substitutionen an tetraedrischen Zentren treten nur bei koordinativ gesättigten 18 Elektronen-Komplexen mit zehn d-Elektronen auf. Dazu zählt der CO/Nucleophil-Austausch in edelgaskonfigurierten Metallcarbonylen. Mit wachsender d-Elektronenzahl steigt die Toleranz des Metallzentrums gegenüber dem koordinativ ungesättigten Substitutionszwischenzustand, so dass die Austauschgeschwindigkeit vom Hexacarbonylchrom über das Pentacarbonylisen zum Tetracarbonylnickel drastisch steigt.

Nucleophile Substitutionen an tetraedrischen Zentren sind in der Regel assoziativ-aktiviert. Substitutionen an edelgaskonfigurierten Komplexzentren erfolgen auf assoziativem Weg, wenn ein Komplexligand ein Elektronenpaar übernehmen kann. Dazu in der Lage ist beispielsweise der NO^+ -Ligand, der zwei Elektronen des Komplexzentrums übernehmen kann und somit einen elektronisch ungesättigten 16 Valenzelektronen-Komplex, der ein Nucleophil addieren kann, bildet. Ebenfalls substitutionsfördernd wirken organische π -Systeme durch Erniedrigung ihrer Haptizität in der Assoziations-Zwischenstufe.

Nucleophile Substitutionen an planar-quadratischen Komplexen, die in der Regel ein d^8 -konfiguriertes Zentrum der Cobalt-, Nickel- oder Kupfergruppe enthalten, können über zwei verschiedene Reaktionskanäle verlaufen. Einerseits über einen assoziativen Reaktionsmechanismus, beim dem zuerst der nucleophile Angriff des eintretenden Liganden auf den quadratisch-planaren Komplex erfolgt. Damit hängt die Reaktionsgeschwindigkeit vom eintretenden Liganden ab. Es liegt eine Reaktion zweiter Ordnung vor, die unter Retention der Stereochemie verläuft. Andererseits handelt es sich bei den umgebenden Lösemittelmolekülen im Allgemeinen ebenfalls um Nucleophile, die mit dem eintretenden Liganden um den quadratisch-planaren Komplex konkurrieren und einen Solvens-Komplex bilden. Da das Lösemittel in großem Überschuss vorhanden ist, erscheint die Solvolysereaktion als Reaktion erster Ordnung.

Die Form des Geschwindigkeitsgesetzes ist nicht hilfreich, um zwischen einem assoziativen und einem dissoziativen Mechanismus zu unterscheiden. Es müssen andere experimentelle Hinweise herangezogen werden. Für einen assoziativen Mechanismus sprechen: Eine negative Aktivierungsentropie, die aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Temperatur bestimmt werden kann; ein negatives Aktivierungsvolumen, das sich aus der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeit bestimmen lässt; die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Nucleophilie des Lösemittels; eine Abnahme der Geschwindigkeit durch sterisch anspruchsvollere Liganden.

Die Nucleophilie des angreifenden Liganden ist eine kinetische Größe, für die eine Skala der Nucleophilie existiert. Der Nucleophilie-Parameter wird aus der Empfindlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des quadratisch-planaren *trans*-Dichlorobis(pyridin)platin(II) gegenüber Änderungen der eintretenden Gruppen in Methanol bestimmt. Die Nucleophilie der Eintrittsgruppe gegenüber Platin ist mit der Weichheit der Lewis-Base verknüpft. Die Größe des Einflusses des Nucleophilie-Parameters auf die Geschwindigkeitskonstante verschiedener quadratisch-planarer Platinkomplexe hängt vom Nucleophilie-Unterscheidungsfaktor ab. Platin-Komplexe mit weicheren Basen als Liganden weisen größere Werte auf und sind somit gegenüber Veränderungen der Nucleophilie empfindlicher. Weniger sensible Komplexe weisen relativ große Werte für die intrinsische Reaktivität des Komplexes auf, die ebenfalls in die Geschwindigkeit eingeht. Hohe Reaktivitäten entsprechen einer großen Geschwindigkeitskonstante und sind mit geringer Selektivität verbunden.

Der *trans*-Effekt ist der elektronische Effekt eines nicht reagierenden Liganden, den dieser auf die Geschwindigkeit des Austauschs des *trans* zu ihm stehenden Liganden hat. Die nach abnehmenden *trans*-Effekt geordnete Ligandenreihe zeigt, dass gute π -Akzeptoren einen sehr starken *trans*-Effekt ausüben, starke σ -Donoren ohne π -Rückbindung einen starken, π -Donoren ein mittleren und harte reine σ -Donoren einen schwach *trans*-dirigierenden Effekt.

Zur Deutung des *trans*-Effektes existieren verschiedene Modelle, die den Einfluss mehrerer Faktoren auf die kinetische *trans*-Labilisierung sowohl im Grund- als auch im Übergangszustand widerspiegeln.

Das Polarisationsmodell nach *Grinberg* geht davon aus, dass das positiv geladene Zentralion Dipolmomente bei den umgebenden Liganden erzeugt, die sich aufheben, wenn alle Liganden gleich sind. Ein besonders gut polarisierbarer Ligand wird auch das Zentralion polarisieren und durch die unsymmetrische Ladungsverteilung die Bindung zum *trans*-ständigen Liganden lockern.

Nach der Theorie der σ -Bindung von *Langford* treten die *trans*-ständigen Liganden in Wettbewerb um ein Metallatom-Orbital des Zentralatoms. Das entsprechende Orbital wird zu dem *trans*-dirigierenden Liganden, der eine starke σ -Bindung ausbildet, verschoben und steht nur noch in eingeschränktem Maß zur Bindung mit dem *trans*-ständigen Liganden zur Verfügung.

Die Theorie des Übergangszustandes von *Chatt* und *Orgel* nimmt an, dass *trans*-dirigierende Liganden im pentakoordinierten Übergangszustand fester gebunden sind und diesen damit stabilisieren.

Bei Substitutionsreaktionen von oktaedrischen Komplexen, die dissoziativ verlaufen, wird im ersten Schritt reversibel die Bindung zwischen Metall und austretendem Liganden gespalten, anschließend bildet sich die neue Metall-Ligand-Bindung irreversibel. Das Geschwindigkeitsgesetz für den dissoziativen Mechanismus vereinfacht sich im Grenzfall hoher Konzentration des eintretenden Liganden zu einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Bei kleineren Konzentrationen des eintretenden Liganden konkurrieren eintretender und ausgetretener Ligand um die Koordinationsstelle am Metall und die Geschwindigkeit ist daher von der Konzentration des eintretenden Liganden abhängig. Beim rein assoziativen Mechanismus ist das Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung.

Ein Austauschmechanismus der Substitution im oktaedrischen Komplex, bei dem die neue Bindung geknüpft wird, noch ehe die alte vollständig gebrochen ist, lässt sich als Dreistufenprozess auffassen. Der erste Schritt des Eigen-Wilkens-Mechanismus ist eine Begegnung zwischen dem Komplex und der Eintrittsgruppe, die aufeinander zu diffundieren und in Kontakt treten. Wegen der Möglichkeit zur diffusionskontrollierten Trennung stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die Bildung des Begegnungskomplexes wird als vorgelagertes Gleichgewicht behandelt. Der zweite Schritt ist die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion des Begegnungskomplexes in die Produkte. Ist die Konzentration der Eintrittsgruppe niedrig, so reduziert sich das Geschwindigkeitsgesetz auf ein Gesetz zweiter Ordnung. Für den Spezialfall, dass der eintretende Ligand das Lösemittel der Reaktion ist und das Begegnungsgleichgewicht auf der rechten Seite liegt, gilt ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.

Die Gleichgewichtskonstante für den Begegnungskomplex lässt sich theoretisch mit Hilfe der Fuoss-Eigen-Gleichung bestimmen. Die Gleichgewichtskonstante begünstigt die Begegnung der Teilchen, wenn die Reaktanden groß und entgegengesetzt geladen sind. Das entspricht der Erwartung, dass größere entgegengesetzt geladenen Teilchen häufiger aufeinander treffen als kleinere Ionen der gleichen Ladung.

Bei der Liganden-Austauschreaktion an Solvat-Komplexen ist das Geschwindigkeitsgesetz kein nützliches Kriterium für den Reaktionsmechanismus, da die Konzentration des Lösemittels im Verlauf der Reaktion konstant ist. Abhilfe schafft die Interpretation der Aktivierungsparameter, insbesondere der Aktivierungsvolumina. Aus den kinetischen Daten für Wasseraustausch-Reaktionen der Aquakomplexe zweiwertiger Metalle lassen sich die Mechanismen ableiten. Ein zunehmend dissoziativer Charakter geht im Allgemeinen einher mit einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, zunehmend positiven Aktivierungsentropien und steigenden Aktivierungsenthalpien. Eine zunehmende Besetzung der t_{2g} -Orbitale ist aus elektrostatischen Gründen ungünstig für einen assoziativen Mechanismus, da sich ein angreifender Ligand zwischen den koordinierten Liganden nähert, so dass es zur elektrostatischen Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar am Donoratom des angreifenden Liganden und den Elektronen in einem t_{2g} -Orbital kommt. Eine Erhöhung der Ladung am Zentralatom verstärkt dagegen den assoziativen Charakter des Austauschs.