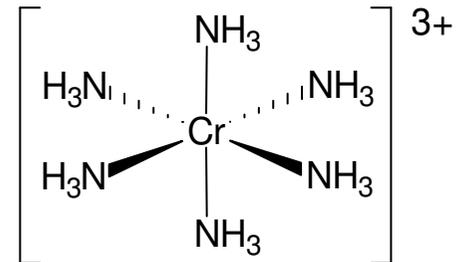


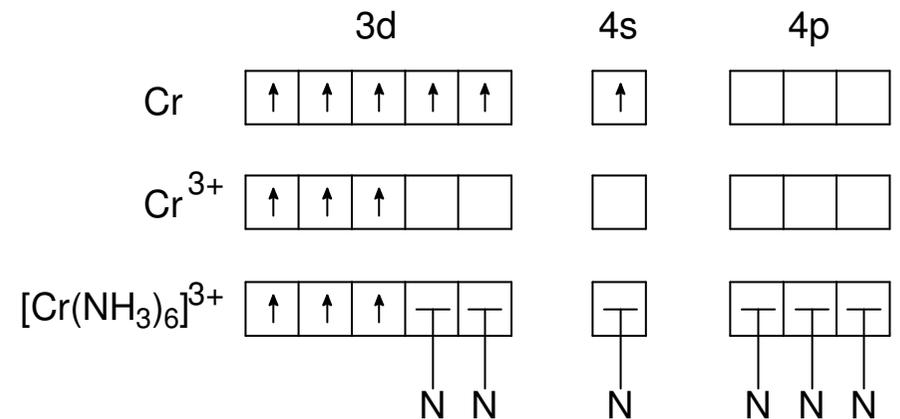
Die Bindung in Übergangsmetallkomplexen

Klassische Koordinationschemie (Alfred Wernersche)

- Valenzstruktur-Theorie (Valenzbindungstheorie)
- **Ligandenfeld-Theorie**
- Molekülorbital-Theorie



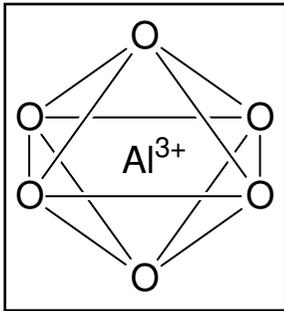
	II	d-Block										III
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
3	Mg											Al
4	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
5	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
6	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl
7	Ra	Lr	Unq									



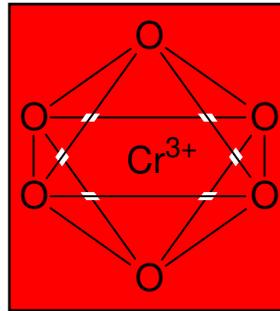
d^2sp^3 Hybridisierung

Kristallfeld-Theorie

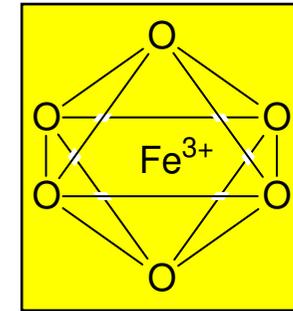
Kristallfeld-Theorie wurde zunächst entwickelt, um die Farbe von Feststoffen zu erklären.



Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)



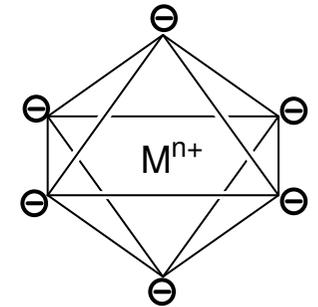
Rubin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Cr}_2\text{O}_3$)



Topas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Fe}_2\text{O}_3$)

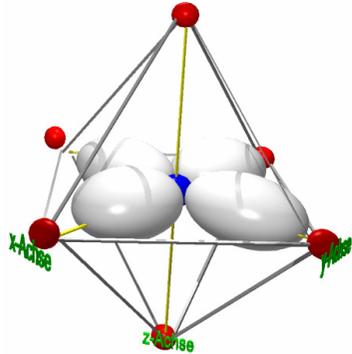
Rein elektrostatisches Modell:

- Liganden und Zentralatom als sich gegenseitig beeinflussende Punktladungen (keine kovalenten Anteile, keine Orbitalüberlappungen).
- Das elektrische Feld der Liganden beeinflusst die Orbitale des Zentralatoms - die Entartung der d-Orbitale wird aufgehoben.
- Nur Betrachtung der d-Orbitale - restliche Orbitale bilden gefüllte Schalen.

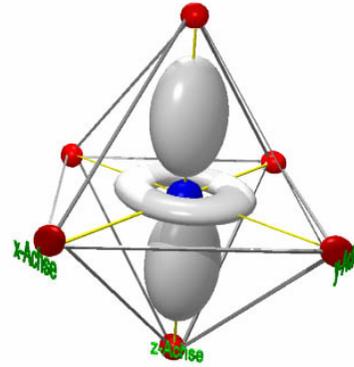


Oktaederfeld

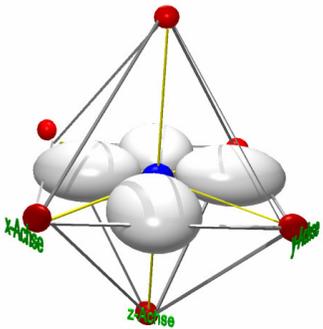
$d_{x^2-y^2}$



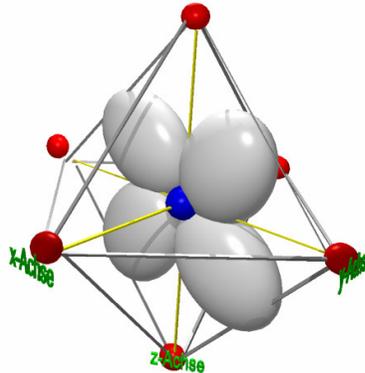
d_{z^2}



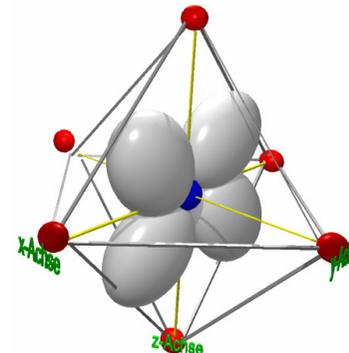
d_{xy}



d_{xz}



d_{yz}

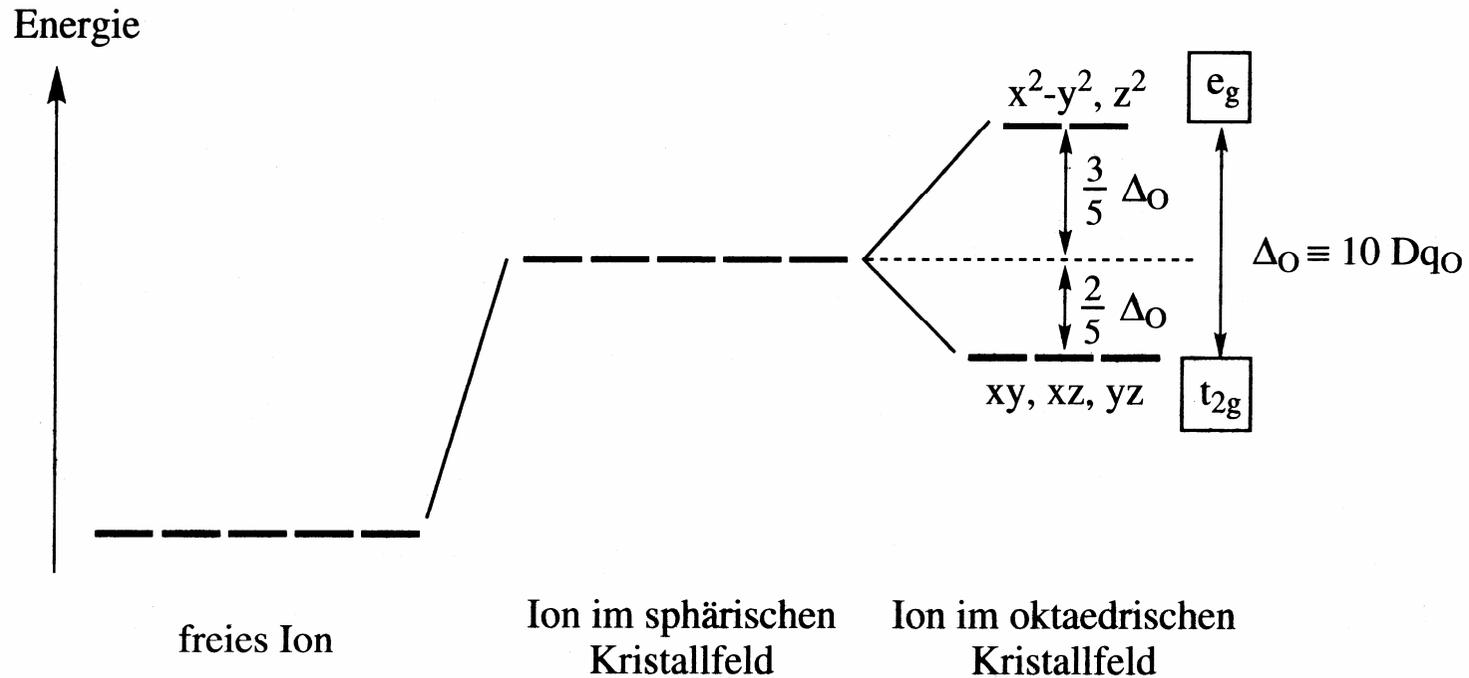


Annäherung der Liganden

an das freie Zentralion aus den Richtungen x , $-x$, y , $-y$, z , $-z$:

- $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} -AO's liegen auf den Achsen \rightarrow große elektrostatische Abstoßung.
- d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} -AO's liegen zwischen den Achsen \rightarrow geringe elektrostatische Abstoßung.

Orbitalaufspaltung im Oktaederfeld



$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

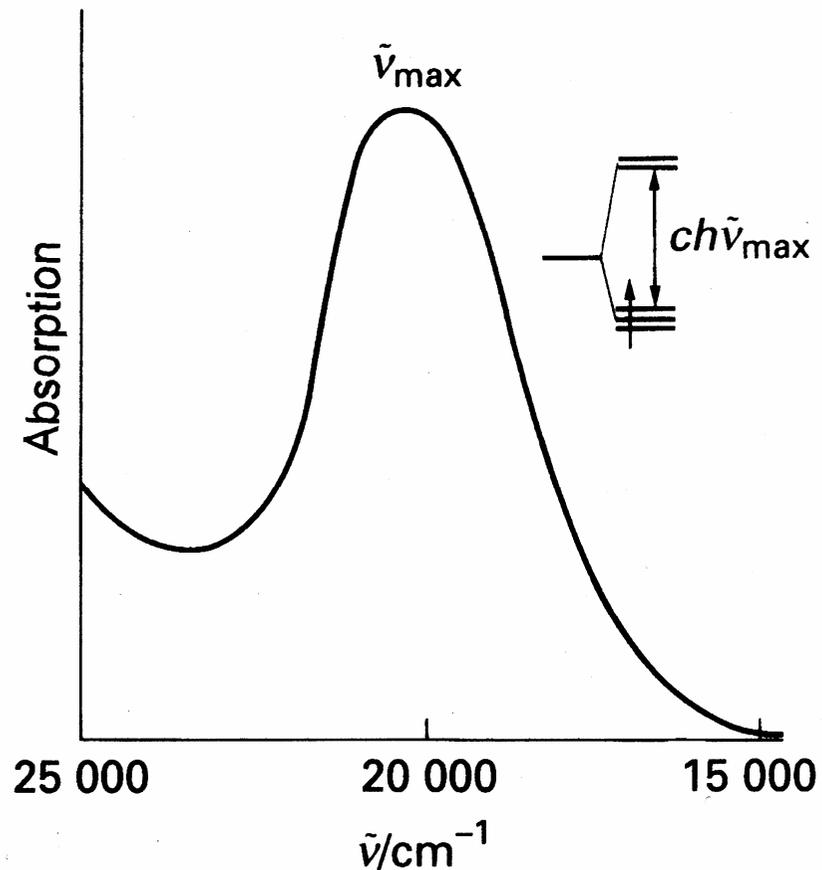
Die Oktaederfeldaufspaltung $\Delta_O = 10 Dq_O$ liegt in der Größenordnung von

Δ_O	=	84	-	480		kJ/mol
$\tilde{\nu}$	=	7000	-	40000		cm ⁻¹
λ	=	1430	-	250		nm

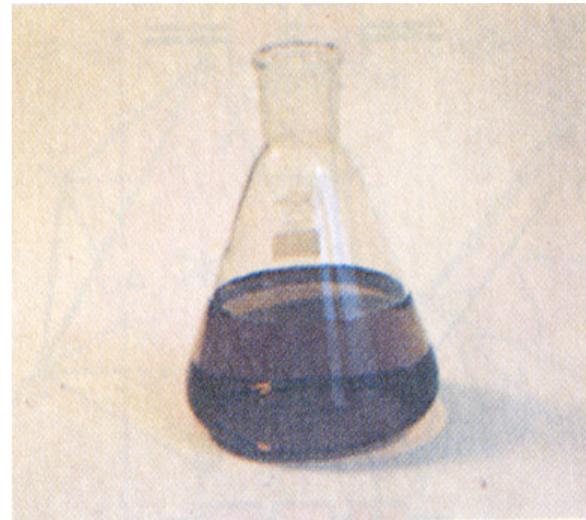
d¹-Elektronenkonfiguration

Bei d¹-Elektronenkonfigurationen ist die direkte Messung von $\Delta_O = 10 Dq$ möglich.

Absorptionsspektrum von $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$



Übergang $t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$

$$\tilde{\nu} \approx 20000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda \approx 500 \text{ nm}$$

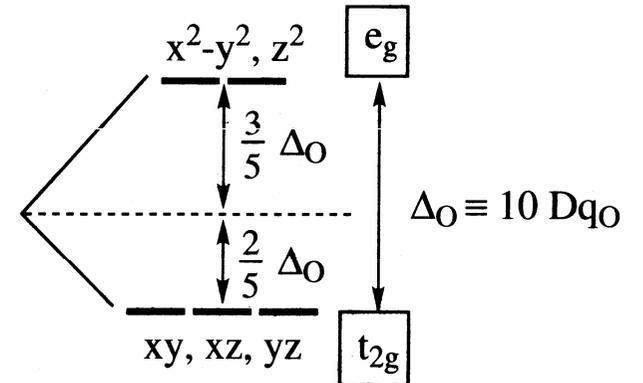
$$\Delta_O \approx 240 \text{ kJ/mol}$$

$$[\text{ReF}_6]: \Delta_O \equiv 32500 \text{ cm}^{-1}$$

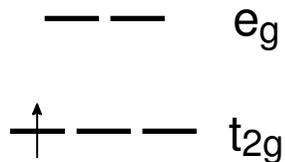
Elektronenbesetzung der Orbitale beim Oktaeder

Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE):

Energiegewinn gegenüber dem Ion im sphärischen Feld

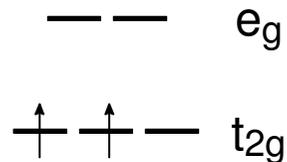


d¹ (Ti³⁺)



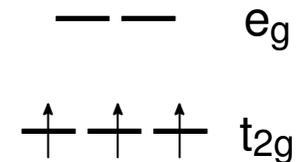
$$\text{LFSE} = -0,4 \Delta_O = -4 Dq_O$$

d² (V³⁺)



$$\text{LFSE} = -8 Dq_O$$

d³ (Cr³⁺)



$$\text{LFSE} = -12 Dq_O$$

1. Hundzsche Regel: Regel der maximalen Multiplizität

Elektronenbesetzung der Orbitale beim Oktaeder

Spinpaarungsenergie (P):

Energie, die aufgebracht werden muss, um zwei Elektronen in einem Orbital unterzubringen (1. Coulombsche Abstoßung; 2. Verlust an Austauschenergie).

d⁴ (Cr²⁺)

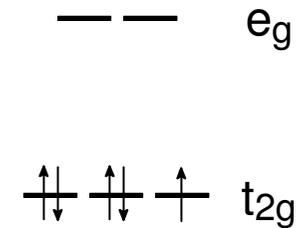
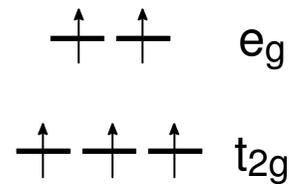
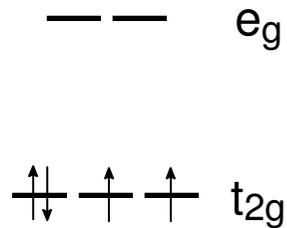
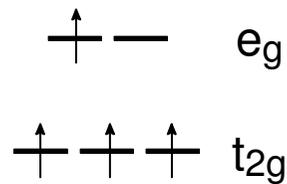
d⁵ (Mn²⁺, Fe³⁺)

high-spin

low-spin

high-spin

low-spin



LFSE = -6 Dq_o

LFSE = -16 Dq + P

LFSE = 0

LFSE = -20 Dq + 2 P

$\Delta_o < P$

$\Delta_o > P$

$\Delta_o < P$

$\Delta_o > P$

Elektronenbesetzung der Orbitale beim Oktaeder

d^6 (Fe^{2+} , Co^{3+})

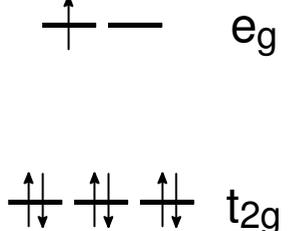
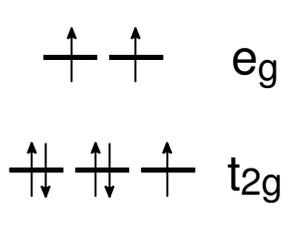
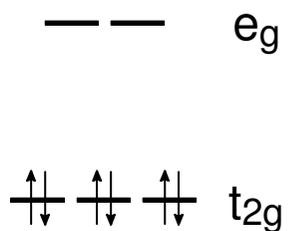
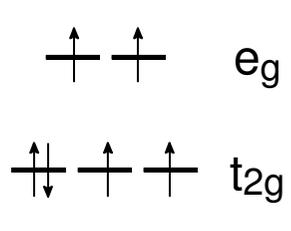
d^7 (Co^{2+})

high-spin

low-spin

high-spin

low-spin



LFSE = $-4 Dq_0$

LFSE = $-24 Dq + 2 P$

LFSE = $-8 Dq_0$

LFSE = $-18 Dq + P$

$\Delta_0 < P$

$\Delta_0 > P$

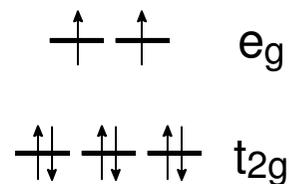
$\Delta_0 < P$

$\Delta_0 > P$

Für d^4 -, d^5 -, d^6 -, d^7 -Konfigurationen sind high- und low-spin-Anordnungen möglich.

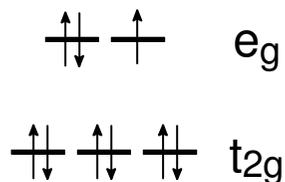
Elektronenbesetzung der Orbitale beim Oktaeder

d^8 (Ni^{2+})



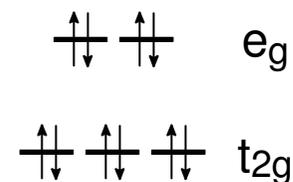
$$\text{LFSE} = -12 Dq_o$$

d^9 (Cu^{2+})



$$\text{LFSE} = -6 Dq_o$$

d^{10} (Zn^{2+})



$$\text{LFSE} = 0 Dq_o$$

Für d^1 -, d^2 -, d^3 - sowie für d^8 -, d^9 -, d^{10} -Konfigurationen kann keine Unterscheidung zwischen high- und low-spin Anordnung getroffen werden.

Für d^4 -, d^5 -, d^6 -, d^7 -Konfigurationen sind high- und low-spin-Anordnungen möglich.

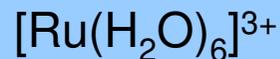
Faktoren, die Δ_o beeinflussen

1. Die Oxidationsstufe des Metallions

Δ_o nimmt mit steigender Oxidationsstufe des Metallions zu.



$$\Delta_o \equiv 19800 \text{ cm}^{-1}$$



$$\Delta_o \equiv 28600 \text{ cm}^{-1}$$



$$\Delta_o \equiv 15600 \text{ cm}^{-1}$$



$$\Delta_o \equiv 22000 \text{ cm}^{-1}$$

2. Die Art des Metallions

Δ_o nimmt innerhalb einer Gruppe von oben (3d-Elemente) nach unten (5d-Elemente) zu.
Konsequenz: 4d- und 5d-Elemente liegen immer (bis auf eine Handvoll Ausnahmen) in der low-spin-Konfiguration vor.



$$\Delta_o \equiv 22870 \text{ cm}^{-1}$$



$$\Delta_o \equiv 34100 \text{ cm}^{-1}$$



$$\Delta_o \equiv 41200 \text{ cm}^{-1}$$

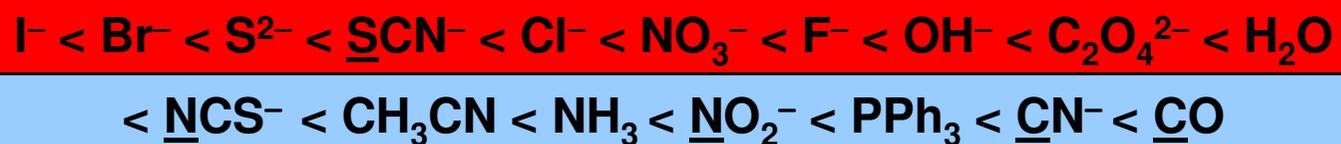
Größe von Δ_o :



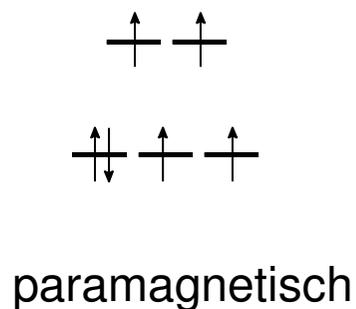
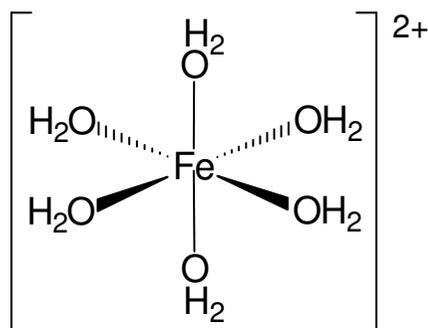
Faktoren, die Δ_o beeinflussen

3. Die Art der Liganden

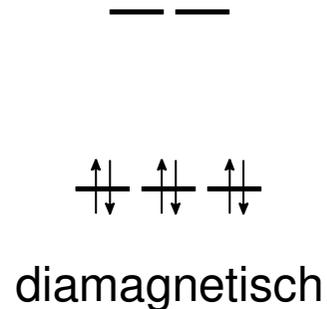
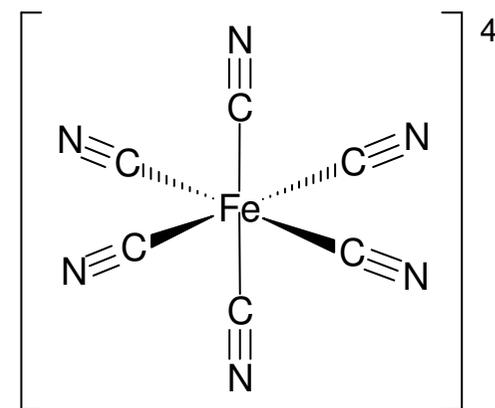
Spektrochemische Reihe: Messung von Δ_o (nicht mit nur einem Metall möglich)



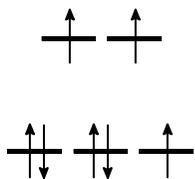
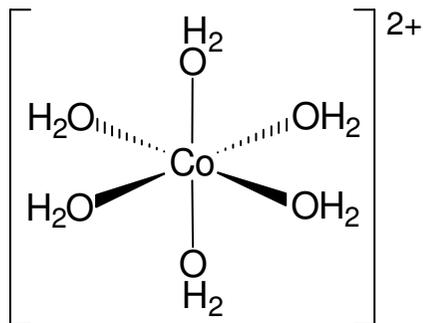
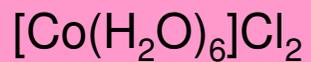
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
"Eisenvitriol"



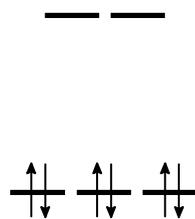
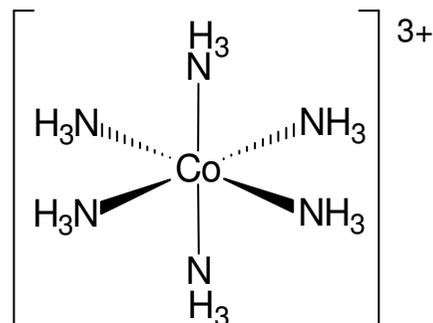
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
"Gelbes Blutlaugensalz"



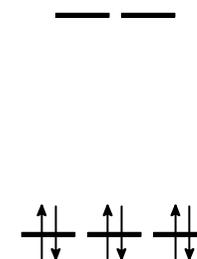
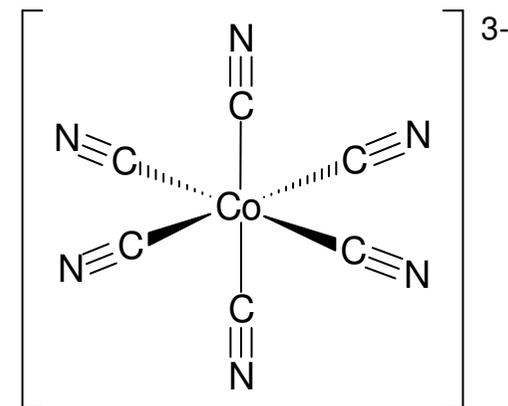
Beeinflussung der Redoxpotentiale



$$E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}) = 1,83 \text{ V}$$

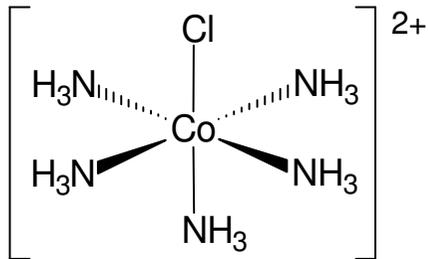
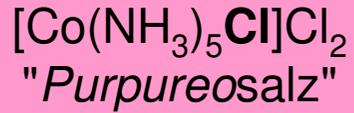


$$E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}) = 0,108 \text{ V}$$

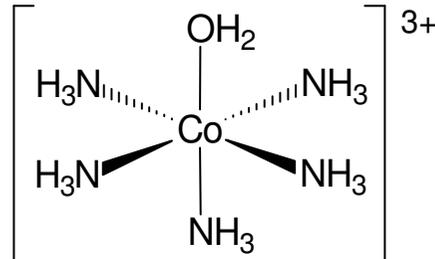


$$E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}) = -0,83 \text{ V}$$

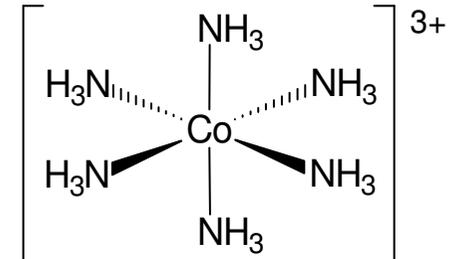
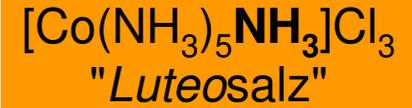
Cobaltamine



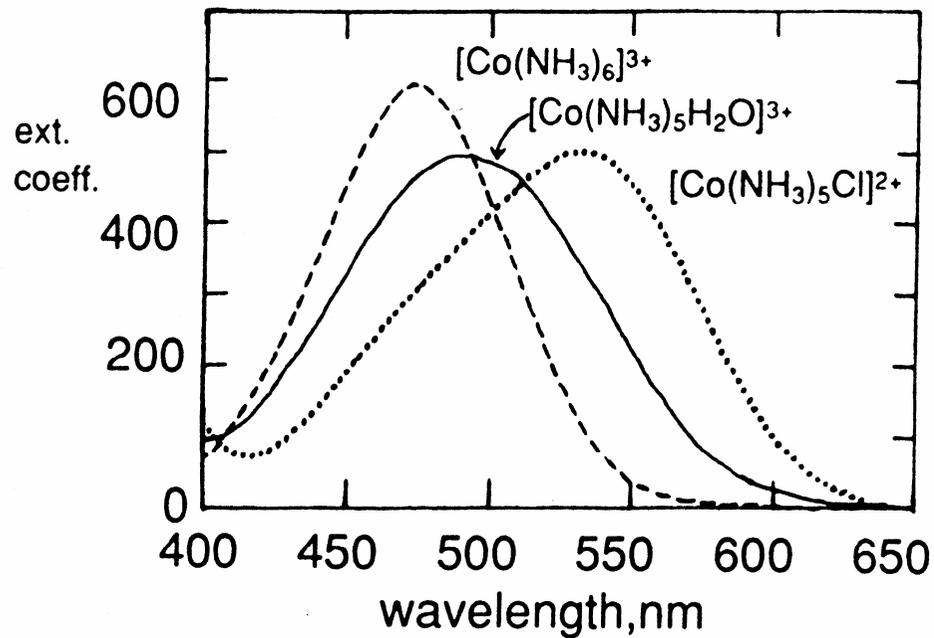
$$\lambda_{\text{max}} = 530$$



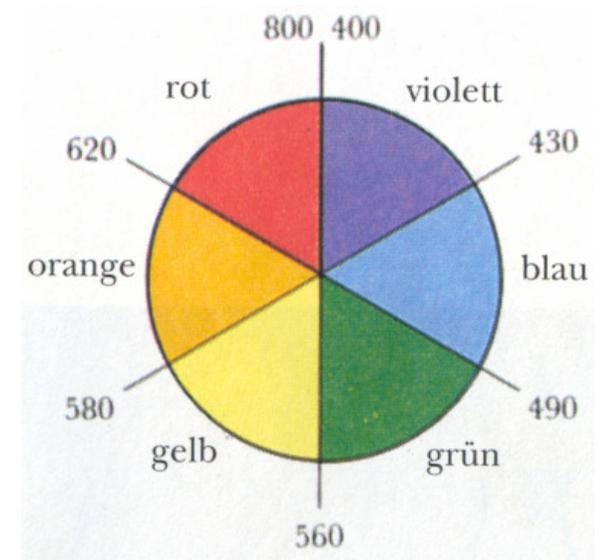
$$\lambda_{\text{max}} = 495$$



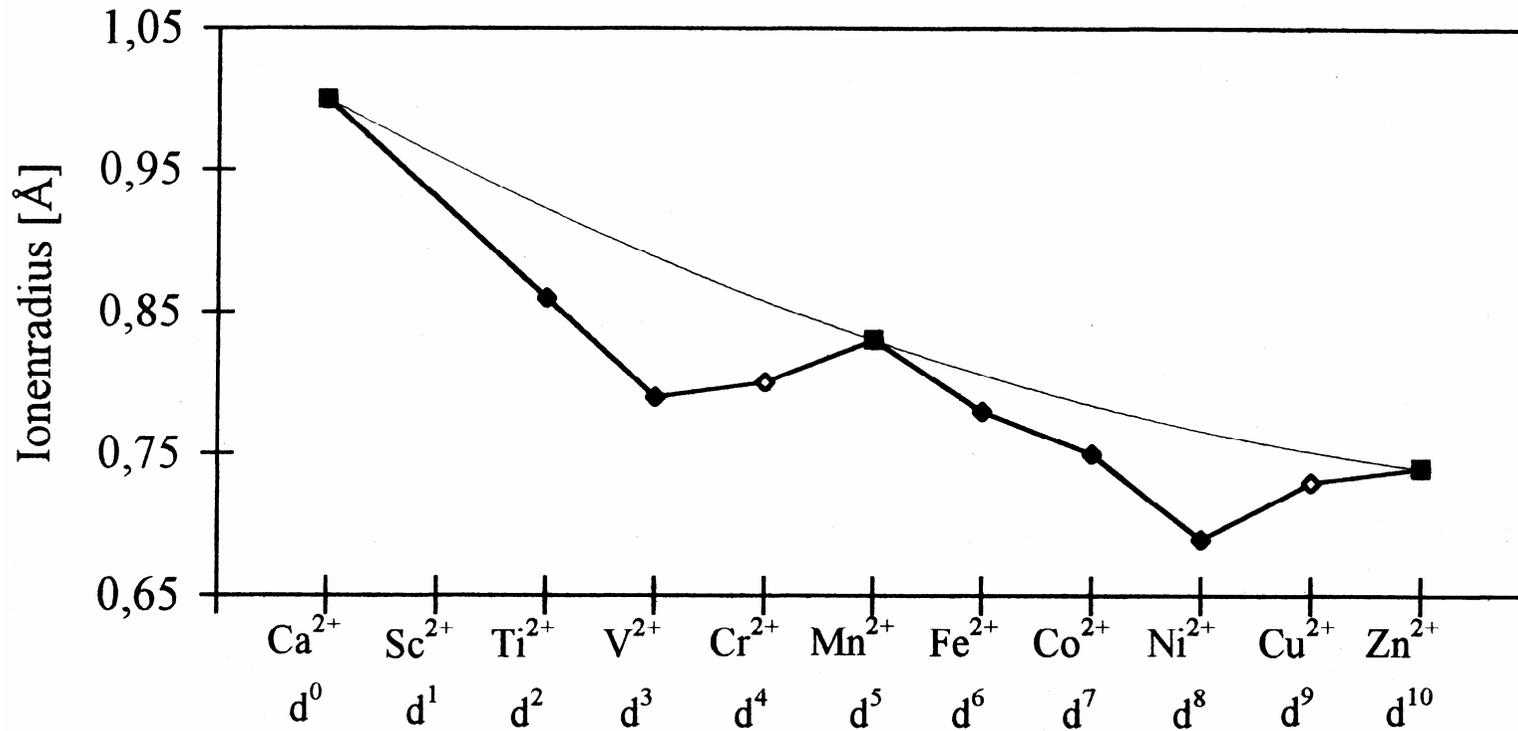
$$\lambda_{\text{max}} = 457$$



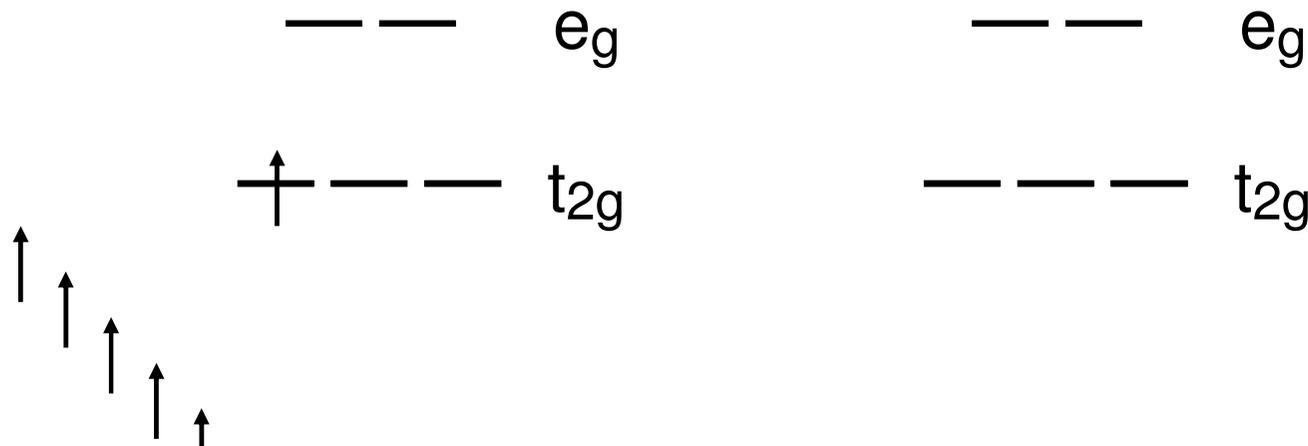
$$E = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$



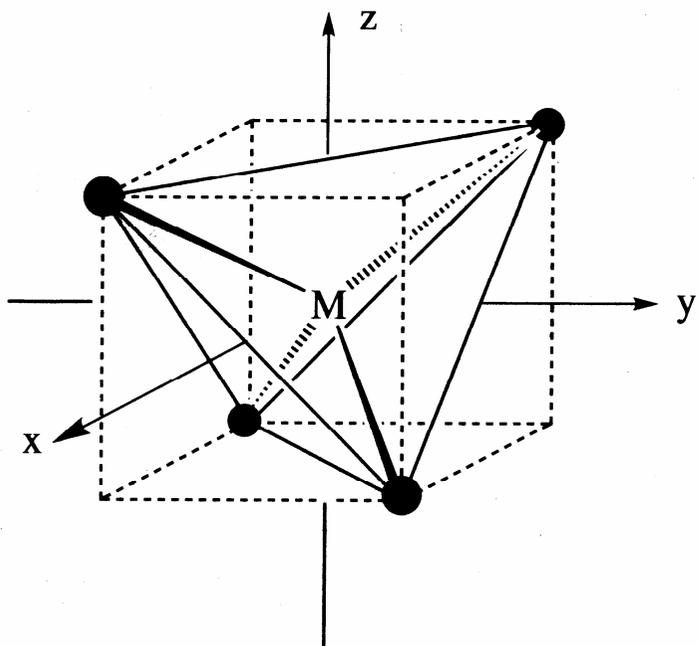
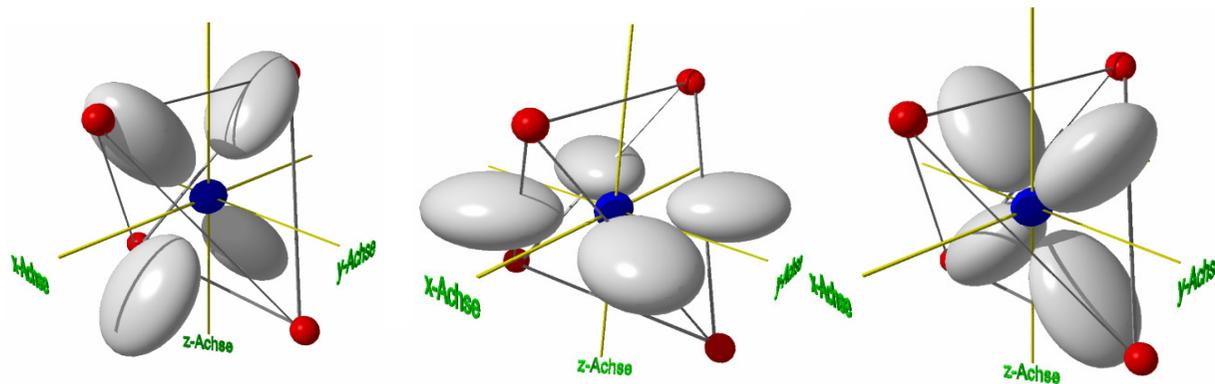
Radien zweiwertiger 3d-Ionen



ML₆ im
high-spin
Zustand

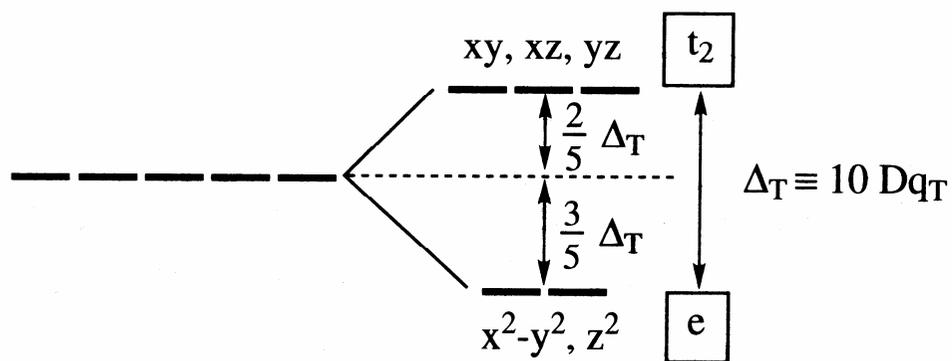


Tetraederfeld



$$\Delta_T = \frac{4}{9} \Delta_O$$

Energie



Ion im sphärischen
Kristallfeld

Ion im tetraedrischen
Kristallfeld

