

# 1. Grundkonzepte der Koordinationschemie

*Inhalt:* Prinzipien der koordinativen Bindung – Definitionen: Ligand, Komplex – Historisches – Dative Bindung –  $d$ -Orbitale – Valenzelektronen und Oxidationszahl – Elektronenbuchhaltung – Valenzstruktur-Theorie (Valence Bond, VB) – Struktur der Komplexe – Elektroneutralitätsprinzip – Kovalenz der koordinativen Bindung –  $\pi$ -Donoren und  $\pi$ -Akzeptoren im VB-Ansatz – Nomenklatur: Formulierung und Benennung der Komplexe – häufige Liganden

## 1.1 Der rote Faden: Die koordinative Bindung

Das Thema dieses Skripts ist die chemische Bindung in Komplexen der Übergangsmetalle.

Als Ligand kann nahezu alles wirken, was ein Elektronenpaar besitzt (mehr dazu in Kap. 4).

Die Metall-Ligand-Bindung ist eine dative Bindung, in der ein Elektronenpaar des Liganden mit einem unbesetzten Metallorbital wechselwirkt. **Je nach Natur des Metallions und der Liganden spannt die koordinative Bindung das ganze Spektrum zwischen rein ionisch und rein kovalent.**

Übergangsmetalle können Bindungen bis zu neun Liganden bilden, weil sie insgesamt über 9 Valenzorbitale verfügen ( $5 \times d$ ,  $1 \times s$ ,  $3 \times p$ ). Demzufolge besitzen die meisten Übergangsmetall-Komplexe höchstens 18 Valenzelektronen (VE) (18-Elektronen-Regel). Ausnahmen zu dieser Regel werden in Kap. 3 besprochen.

Ein komplexiertes Übergangsmetall-Ion besitzt die  $d^n$ -Elektronenkonfiguration ( $n = 0 - 10$ ). Alle Modelle der koordinativen Bindung zeigen, dass die Elektronenkonfiguration des Metalls die Koordinationsgeometrie und die optischen und magnetischen Eigenschaften des Komplexes entscheidend beeinflusst.

Linus Pauling's Valenzstruktur-Ansatz (Valence Bond, VB) ist das erste theoretische Modell für die Beschreibung der koordinativen Bindung. Dieses Modell setzt voraus, dass die magnetischen Eigenschaften des Komplexes bekannt sind. Somit ist diese Theorie nicht eigenständig und für Vorhersagen nur bedingt anwendbar.

Trotzdem ist das VB-Modell für bestimmte Klassen von Komplexen (low-spin-Komplexe, d.h. Komplexe mit Starkfeld-Liganden wie z.B. CO, siehe Kap. 3 und 4) immer noch sehr wertvoll, weil es schnelle und sichere Aussagen über die Koordinationsgeometrie ermöglicht. Als Beispiel: Vierfach-koordinierte  $d^{10}$ -Komplexe sind immer tetraedrisch (siehe 1.22).

Das VB-Modell gibt auch wichtige Einsichten in die Natur der koordinativen Bindung, die sich in der Grauzone zwischen ionisch und kovalent befindet. (Zur Erinnerung: Eine kovalente Bindung entsteht aus Orbitalüberlappung, eine ionische Bindung aus den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Ionen).

Paulings Elektroneutralitätsprinzip besagt, dass der kovalente Anteil an einer M–L-Bindung mit steigender Oxidationszahl des Metalls zunimmt. Somit ist die Mn–O-Bindung vorwiegend ionisch in  $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  aber eher kovalent in  $[\text{MnO}_4]^-$ .

Die Implikationen des Elektroneutralitätsprinzips werden uns durch das ganze Skript begleiten, weil die Kovalenz der koordinativen Bindung der eigentlich rote Faden der ganzen Diskussion ist. Dies ist besonders in der Besprechung des MO-LCAO-Modells und der Elektronenspektren ersichtlich.

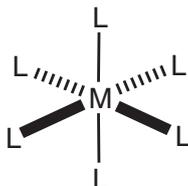
VB-Modell und Elektroneutralitätsprinzip ermöglichen auch die erste Definition von  $\pi$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptor-Liganden.  $\pi$ -Donor-Liganden sind 4- oder 6-Elektronen-Donoren und stabilisieren hohe Oxidationszustände des Metalls dadurch, dass sie die gesamte Valenzelektronenzahl erhöhen.  $\pi$ -Akzeptoren sind Liganden, die Elektronendichte über eine rückdative  $\pi$ -Bindung vom Metall zum

Liganden transferieren. Dadurch werden niedrige Oxidationszustände stabilisiert wie im  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ , wo das Eisen als  $\text{Fe}(0)$  vorliegt.

Eine kurze Ausführung der Nomenklatur-Regeln für Koordinationsverbindungen schliesst das Kapitel ab. Strukturen und Namen einiger häufiger Liganden sind ebenfalls aufgeführt.

## 1.2 Komplex: Metall, Ligand, Symmetrie

Ein Komplex ist eine chemische Verbindung, die durch eine koordinative (also dative) Bindung gekennzeichnet wird. Bestandteile eines Komplexes sind *Metall(ion)* und *Liganden*, deren Anzahl die Geometrie des Komplexes – und somit seine *Symmetrie* – einschränkt. So ist ein sechsfach-koordiniertes Metall meistens oktaedrisch (siehe unten) (sehr selten prismatisch trigonal, nicht dargestellt):



Zu den Metallen: Wir besprechen hier nur Übergangsmetalle (*d*-Block).

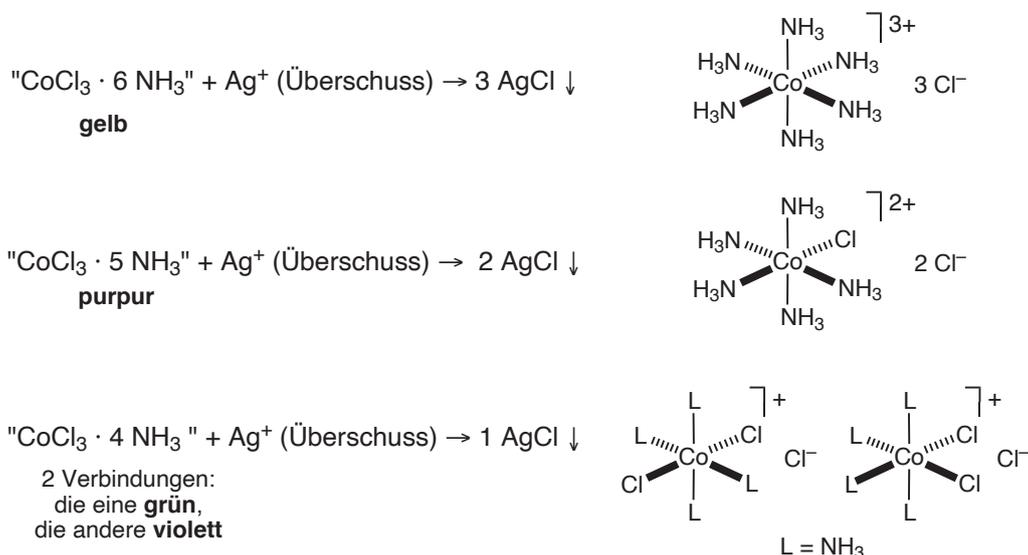
Als Ligand kann virtuell alles wirken, das ein Elektronen-Paar besitzt.

Die Bindung besteht aus einem Lewis Donor–Akzeptor–Schema.

Anzahl und räumliche Anordnung der Liganden bestimmen die Koordinationsgeometrie. Wir werden weiter unten sehen (VB-Ansatz), dass die Elektronenkonfiguration des Metalls die Geometrie eines Komplexes bestimmt (oder mindestens beeinflusst). Um den Einfluss der Liganden zu verstehen, werden wir fortgeschrittenere Modelle entwickeln, die KFT (Kap. 3) und MO-LCAO (Kap. 4). Dazu brauchen wir eine mathematische Beschreibung der Symmetrie, die Gruppentheorie (Kap. 2).

## 1.3 Der Anfang der Koordinationschemie

Die Koordinationschemie fängt in einem Chemielabor an der Rämistrasse in Zürich an. 1893 ist Alfred Werner frisch gewählter Chemieprofessor an der Uni Zürich. Im selben Jahr veröffentlicht er die erste Skizze seiner Theorie. Diese illustrieren wir anhand einer Vielfalt «komplexer» Kobalt-Verbindungen, die Werner hergestellt hat. Alle diese Verbindungen haben gemeinsam, dass das Metall-Ion aussergewöhnlich viele Bindungen eingeht. Werner stehen nur wenige analytische Mittel zur Verfügung: Farbe, Elementaranalyse und Messungen von Leitfähigkeit. Die Bestimmung der Strukturen dieser «Komplexe» ist die Leistung, die ihm 1913 den Nobelpreis für Chemie bringt:



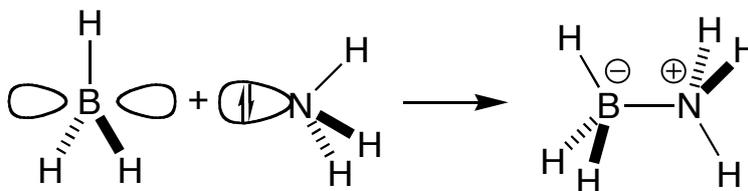
Wie das obere Beispiel zeigt, kann man aus  $\text{CoCl}_3$  vier Verbindungen mit unterschiedlicher Anzahl Aminliganden herstellen. Die Komplexe haben unterschiedliche Farbe und elektrische Leitfähigkeit (weil sie z.T. verschiedene Ladungen tragen). Der gelbe Komplex hat die Summenformel « $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ » und die grösste Leitfähigkeit. Werner schlug vor, dass die Chloride nicht am Cobalt-Ion gebunden sind, sondern nur die sechs Aminliganden. Heute formulieren wir diesen Komplex als  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ . Man beachte die Funktion der eckigen Klammer: Sie definieren, welche Teilchen am Metall gebunden sind (und somit als Liganden wirken). Die drei Chloride wirken als Gegenionen für den dreifach positiv geladenen Komplex. Deshalb fallen 3 Äquivalente  $\text{AgCl}$  aus, wenn man den gelben Komplex mit einem Überschuss an  $\text{AgNO}_3$  versetzt.

Wenn man den purpuren Komplex mit  $\text{AgNO}_3$  in Überschuss versetzt, fallen nur 2 Äquivalente  $\text{AgCl}$  aus. Die N-Elementaranalyse zeigt, dass die Verbindung fünf Aminliganden enthält. In der Hypothese, dass die Koordinationszahl des Kobalts immer noch sechs beträgt, kommt man zur Formulierung  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ .

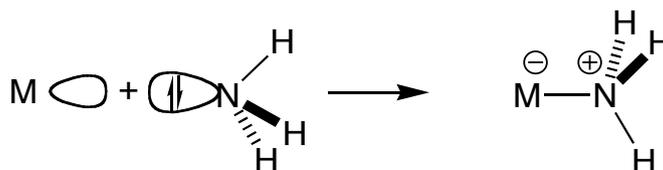
Analoge Beobachtungen suggerieren, dass « $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ » als  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  formuliert werden muss. Ein solcher Komplex existiert entweder als *trans*- oder als *cis*-Isomer, die unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften besitzen. Deshalb wurden zwei unterschiedliche Verbindungen beobachtet!

#### 1.4 Die dative Bindung in Komplexen

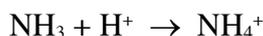
Die dative Bindung trifft man nicht nur in Übergangsmetallen an. Ein sicherlich bekanntes Beispiel ist:



Um eine dative Bindungen zu bilden, braucht man ein Donor-Molekül mit einem freien Elektronen-paar und ein zweites Molekül, das ein leeres Orbitale besitzt (eine sog. Lewis-Säure):



Eine dative Bindung ist eine normale kovalente Bindung. Als Beweis dafür, denken Sie an folgende Reaktion



Wenn man die Lewis-Formel des Ammonium-Kations zeichnet, kann man nicht sagen, welche die dative Bindung ist, weil alle vier N-H-Bindungen identisch sind!

Auch im Falle der Übergangskomplexe benutzt das Metall seine unbesetzten Orbitale für die dative Bindungen aus den Liganden. Diese sind die  $nd$ -,  $(n+1)s$ - und  $(n+1)p$ -Orbitale. Die  $nd$ -Orbitale sind aber in den meisten Fällen teilbesetzt – mit der Ausnahme von  $d^0$ - und  $d^{10}$ -Metallionen wie z.B.  $\text{Ti(IV)}$  und  $\text{Cu(I)}$ . Die Teilbesetzung der  $d$ -Orbitale in Übergangsmetall-Ionen, kombiniert mit der Aufhebung deren Entartung in Komplexen, haben weit reichende Folgen. Die  $(n+1)s$ - und  $(n+1)p$ -Orbitale sind immer vollständig leer. Die unterschiedliche Besetzung dieser drei Gruppen von Orbitalen folgt aus ihren relativen Energien, wie im nächsten Abschnitt erklärt.

## 1.4 Energie der $d$ -Orbitale: Durchdringung und Abschirmung

In einem 1-Elektron-Atom hängt die Energie nur von der Hauptquantenzahl ab:

$$E \propto -\frac{1}{n^2}$$

Enthält das Atom mehrere Elektronen, schirmt jedes davon die positive Ladung des Kerns von den anderen Elektronen ab. Diese Abschirmung hängt von der Verteilung jedes Elektrons (Form des Orbitals) ab. Diese wird von der Drehimpulsquantenzahl  $l$  bestimmt. Eine besondere Rolle spielen die konzentrischen Knotenflächen, deren Zahl  $n - l - 1$  beträgt. Somit hat ein  $2s$ -Orbital ( $n = 2, l = 0$ ) eine radiale Knotenfläche, ein  $2p$ -Orbital ( $n = 2, l = 1$ ) keine. Als Folge davon kann ein  $2s$ -Orbital tiefer durch das  $2p$ -Orbital zum Kern eindringen. In einem Atom mit mehreren Elektronen stabilisiert die erhöhte Coulombsche Anziehung das  $2s$ -Orbital gegenüber  $2p$ .

Ein ähnliches Phänomen gibt es bei der Füllung der  $4s$ - und  $3d$ -Orbitale. Aufgrund der Hauptquantenzahl  $n$  erwartet man, dass die  $3d$ -Orbitale nach der Füllung der  $3p$ -Elektronen besetzt werden, also beim Element mit 19 Elektronen, d.h. Kalium (Ordnungszahl = 19). Es geht aber anders:

Abb. 1.1 Periodensystem

Group Period	→ 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	* 71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	* 103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
			* 57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb		
			* 89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No		

Wieso? Das  $4s$ -Orbital besitzt drei radiale Knotenflächen, das  $3d$ -Orbital keine. Die Knotenflächen erhöhen die Streuung der  $4s$ -Wellenfunktion verglichen mit  $3d$  (Abb.1.2). Demzufolge, obwohl ein  $4s$ -Orbital grösser ist als das entsprechende  $3d$ -Orbital, besitzt es eine Region nah beim Kern mit einem grösseren Wert der radialen Wahrscheinlichkeit  $\psi^2 r^2$  als das  $3d$ -Orbital.

Somit dringt das  $4s$ -Orbital tief in die  $3d$ -Konfiguration ein. Insgesamt ist diese kernnahe Elektronendichte nur ein kleiner Teil der ganzen Wahrscheinlichkeit, verursacht aber eine starke Stabilisierung des  $4s$ -Orbitals. Dem ist so, weil der Kern-Elektron-Abstand sehr klein ist und somit die elektrostatische Anziehung zum Kern sehr gross. Daher fällt die  $4s$ -Energie unterhalb der vom  $3d$ -Orbital (siehe Ausschnitt in Abb. 1.3).

Deshalb wird nach  ${}_{18}\text{Ar}$  ( $[\text{Ne}]3s^23p^6$ ) – anstatt des  $3d$ -Orbitals – das  $4s$ -Orbital besetzt. Es entstehen die Elemente Kalium  ${}_{19}\text{K}$  ( $[\text{Ar}]4s^1$ ) und dann Calcium  ${}_{20}\text{Ca}$  ( $[\text{Ar}]4s^2$ ). In Kalium und Kalzium bleiben die  $3d$ -Orbitale unbesetzt, obwohl ihre Hauptquantenzahl niedriger ist als die vom  $4s$ -Orbital.

Abb. 1.2 Durchdringung und Energie der d-Orbitale:

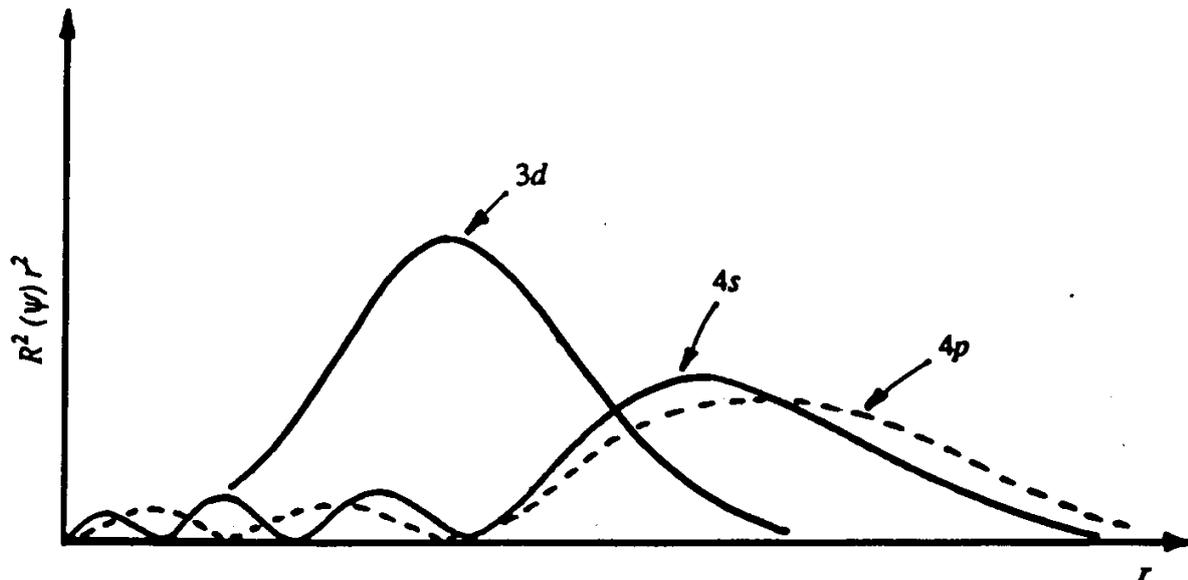
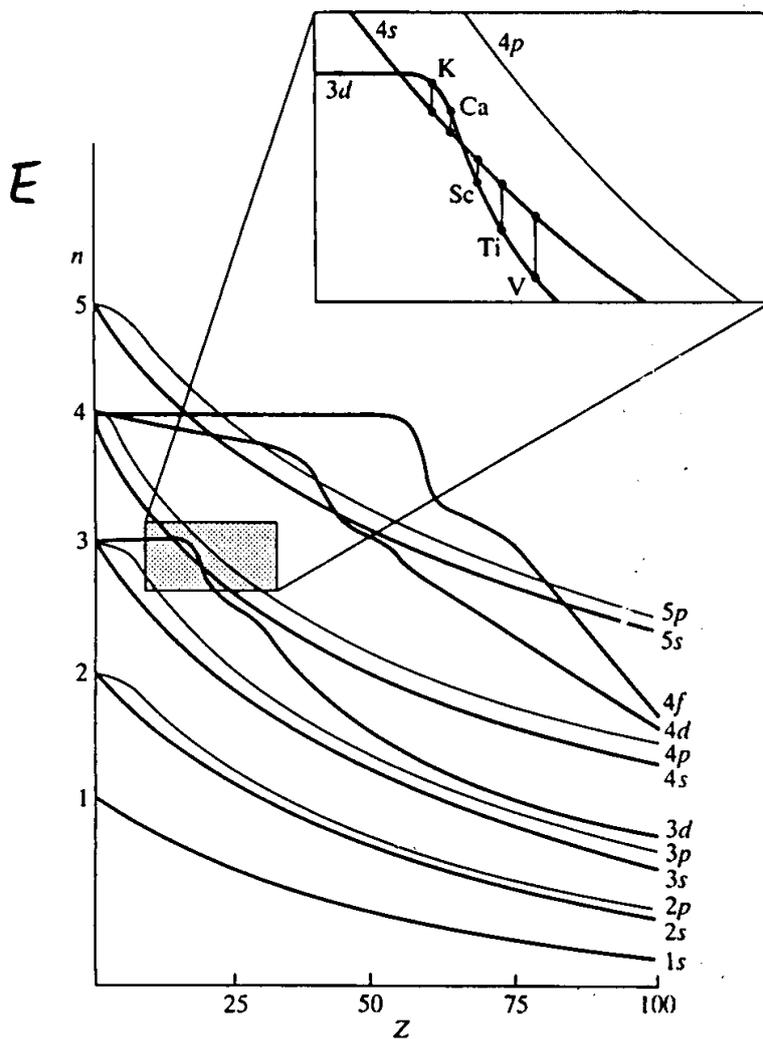


Figure 2-2. Schematic representation of the radial waveforms for 3d, 4s and 4p orbitals in first row transition-metal ions of intermediate oxidation state (Werner-type complexes).

Abb. 1.3 Energien der Orbitale



Die 4s-Elektronen halten sich aber zum grossen Teil ausserhalb der 3d-Konfiguration auf. Somit sind sie nicht in der Lage, das 3d-Orbital effizient vom Kern abzuschirmen. Demzufolge sinkt die 3d-Energie rapide mit der Ordnungszahl Z ab, weil sie die volle Erhöhung der Kernladung spüren. Beim nächsten Element,  ${}_{21}\text{Sc}$  ( $[\text{Ar}]4s^23d^1$ ), ist dann das 3s-Orbital stabiler als 4s – die erste Übergangsreihe hat angefangen!

Abb. 1.3 zeigt, dass entlang einer Übergangsreihe die Energien der nd-, (n+1)s- und (n+1)p-Orbitale ähnlich bleiben. Daraus folgt, dass alle diese Orbitale als Valenzorbitale wirken. Somit kann ein Übergangsmetall bis zu neun Bindungen bilden!

Die Energien der nd- und (n+1)s-Orbitale sind z.T. so nah, dass z.B. das freie Cr-Atom die Elektronenkonfiguration  $4s^13d^5$  besitzt. Dies trifft nur für manche freie Atome (also in der Gasphase) zu (siehe Abb. 1.4). Für alle komplexierte Übergangsmetalle liegt die Energie der nd-Orbitale ausnahmslos unterhalb der Energie des (n+1)s-Orbitals.

Von links nach rechts im Periodensystem sinkt die Energie der d-Orbitale allmählich. Demzufolge schrumpfen die d-Orbitale und verhalten sich weniger als Valenz- sondern eher als Rumpforbitale. Die Überlappung mit den Ligandenorbitalen und somit ihre Beteiligung an der Bindung nimmt ab. Am Ende der Übergangsreihe (Zn, Cd, Hg) sind die d-Orbitale reine Rumpforbitale.

Abb 1.4 Elektronenkonfiguration von freien (oben) und komplexierten (unten)  $M(0)$

Table 4.1. Valence electron configuration of neutral gas phase d-block atoms.

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc $4s^23d^1$	Ti $4s^23d^2$	V $4s^23d^3$	Cr $4s^13d^5$	Mn $4s^23d^5$	Fe $4s^23d^6$	Co $4s^23d^7$	Ni $4s^23d^8$	Cu $4s^13d^{10}$	Zn $4s^23d^{10}$
Y $5s^24d^1$	Zr $5s^24d^2$	Nb $5s^14d^4$	Mo $5s^14d^5$	Tc $5s^24d^5$	Ru $5s^14d^7$	Rh $5s^14d^8$	Pd $5s^04d^{10}$	Ag $5s^14d^{10}$	Cd $5s^24d^{10}$
Lu $6s^25d^1$	Hf $6s^25d^2$	Ta $6s^24d^3$	W $6s^25d^4$	Re $6s^24d^5$	Os $6s^25d^6$	Ir $6s^25d^7$	Pt $6s^15d^9$	Au $6s^15d^{10}$	Hg $6s^25d^{10}$

Table 4.2. Valence electron configuration of complexed neutral d-block metals.

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc $3d^3$	Ti $3d^4$	V $3d^5$	Cr $3d^6$	Mn $3d^7$	Fe $3d^8$	Co $3d^9$	Ni $3d^{10}$	Cu $4s^13d^{10}$	Zn $4s^23d^{10}$
Y $4d^3$	Zr $4d^4$	Nb $4d^5$	Mo $4d^6$	Tc $4d^7$	Ru $4d^8$	Rh $4d^9$	Pd $4d^{10}$	Ag $5s^14d^{10}$	Cd $5s^24d^{10}$
Lu $5d^3$	Hf $5d^4$	Ta $4d^5$	W $5d^6$	Re $4d^7$	Os $5d^8$	Ir $5d^9$	Pt $5d^{10}$	Au $6s^15d^{10}$	Hg $6s^25d^{10}$

In den nächsten Abschnitten definieren wir die drei wichtigsten Parameter für die Beschreibung der elektronischen Situation des Komplexes. Diese sind:

- Die Oxidationszahl des Metalls  $M(\dots)$
- Die Elektronenkonfiguration des Metalls  $d^n$
- Die Gesamtzahl Valenzelektronen im Komplex ... VE

## 1.5 Oxidationszahl

Die Oxidationszahl (OZ) des Metalls ist die Ladung, die am Metall übrig bleibt, nachdem alle Liganden mit der eigenen geschlossenen Valenzschale entfernt worden sind.

Positive Oxidationszahlen werden als Römische Zahlen in Klammern nach dem Symbol des Elementes angegeben:



Für die Oxidationszahlen Null schreibt man:



Wir werden am Ende des Kapitels sehen, dass die Oxidationszahl Null nicht nur für den elementaren Zustand relevant ist. Es gibt auch Komplexe, die ein Metall in Null-OZ enthalten.

Für negative Oxidationszahlen verwendet man Arabische Zahlen mit "-"-Vorzeichen:



Welche physikalische Bedeutung hat die Oxidationszahl? Diese Frage ist zwar nicht neu, trotzdem braucht ihre Beantwortung einige Überlegungen.

Elektropositive Atome (d.h. mit geringer Elektronegativität) können ihre Valenzelektronen entweder teilen und kovalente Bindungen eingehen oder sie abgeben und Ionen bilden. Der energetische Aufwand für das Entreissen eines Elektrons aus einem isoliertem Atom (also die Ionisierungsenergien) der  $3d$ -Elemente hängt aber stark von deren Elektronenkonfiguration ab. Abb. 1.5 zeigt, dass die Ionisierungspotenzialen scharf ansteigen, sobald alle Elektronen der  $d$ -Schale entfernt worden sind. Für Titan, ein Element mit vier  $d$ -Elektronen, geschieht dies mit dem fünften Ionisierungspotenzial.

Eisen besitzt acht  $d$ -Elektronen, deshalb ist erst das neunte Ionisierungspotenzial wesentlich grösser als erwartet aus dem vorhergehenden Trend. Dies spiegelt die Tatsache wider, dass das neunte Elektron im Eisen ein Rumpf- und kein Valenzelektron ist – und somit stärker gebunden.

Man beachte, dass dies nicht bedeutet, dass  $Fe^{8+}$  Ionen gebildet werden können. Unsere chemische Intuition (d.h. unsere vorherige Erfahrung in der Chemie) besagt, dass eine so hohe Ladung auf einem Ion nicht existieren kann!

Abb. 1.5 Ionisierungsenergien ( $E_n$ ) und mögliche Oxidationszustände

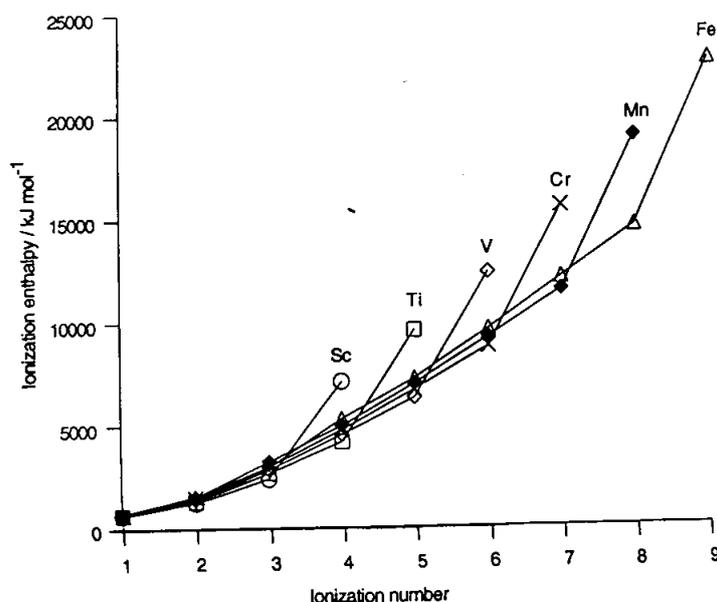


Fig. 4.1. Plot of ionization enthalpies for Sc – Fe.

Diese Ausführungen zeigen, dass die Oxidationszahl ein Formalismus ist, der die physikalische Realität mit unterschiedlicher Genauigkeit beschreibt. Grosse Metallionen in niedrigen Oxidationszustand ( $Cs^+$ ) brauchen nur ein bisschen Solvataion, um stabil zu sein. Hingegen besitzen kleine,

hoch geladene Metallionen eine so hohe Ladungsdichte, dass sie die Orbitale der herumliegenden Moleküle, die Liganden, verformen. Das MO-LCAO-Modell beschreibt diese "Verformung" als "Überlappung" der Orbitale und somit als kovalente Bindung. Somit sind koordinative Bindungen zu Metallionen in hohem Oxidationszustand "kovalenter" als die zu Metallen im niedrigen Oxidationszustand (siehe 1.16 für die Rolle der Ladungsdichte in der Kovalenz der M–L-Bindung).

Wozu brauchen wir dann die Oxidationszahl? Die Oxidationszahl dient dazu, die Elektronen in einem Komplex (oder allgemein in einem Molekül) zu zählen. Sie ist eng mit dem Konzept von dativer Bindung verknüpft.

## 1.6 Oxidationszahl und dative Bindung

Wir haben in 1.3 gesehen, dass Chlorid entweder als metallgebundener Ligand oder als nichtkoordiniertes Gegenion wirken kann. Wenn aber Chlorid metallgebunden ist, soll man es als Radikal ( $\text{Cl}\cdot$ ) oder als Anion ( $\text{Cl}^-$ ) betrachten? Diese ist eine sehr wichtige Frage, weil davon die Bestimmung der Oxidationszahl des Metalls abhängt.

Die Antwort darauf liegt in der Tatsache, dass die koordinative Bindung eine dative Bindung ist. Wenn Chlorid koordiniert, verwendet es eines seiner freien Elektronenpaare. Im umgekehrten Prozess (die Dissoziation eines Chlorids aus dem Komplex) wird es dann dieses Elektronenpaar wieder mitnehmen. Am Metall bleibt eine positive Ladung übrig.

Ein Aminligand verhält sich nicht anders: Die Dissoziation einer M– $\text{NH}_3$ -Bindung erzeugt "M" und  $:\text{NH}_3$ . Da Ammoniak ein neutrales Molekül ist, verursacht dieser Prozess keine Änderung der Ladung von "M". Deshalb sollte man immer darauf achten, Liganden mit der eigenen geschlossenen Valenzschale aus dem Komplex zu entfernen!

## 1.7 Elektronenkonfiguration

Die Elektronenkonfiguration des Metalls in einem Komplex ergibt sich aus dem Saldo zwischen der Oxidationszahl und der Elektronenkonfiguration des Metalls im elementaren Zustand.

Als Beispiel berechne man die Elektronenkonfiguration von Fe(II). Elementares Eisen ist ein  $d^8$ -Metall. Das Fe(II)-Ion ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ist zweifach positiv geladen und besitzt somit zwei Elektronen weniger als Fe(0) und daher die  $d^6$ -Elektronenkonfiguration.

Die Elektronenkonfiguration des Metalls spielt eine fundamentale Rolle in der Bestimmung der Struktur eines Komplexes. Der Zusammenhang zwischen  $d^n$ -Konfiguration und Geometrie eines Komplexes ist zentral in allen Ansätzen zur Beschreibung der koordinativen Bindung (VB, KFT, MO-LCAO).

## 1.8 Zahl der Valenzelektronen (Elektronenbuchhaltung)

Die Gesamtzahl der Valenzelektronen eines Komplexes ergibt sich aus der Summe der Metallelektronen (die aus der  $d^n$ -Konfiguration bekannt ist) und der Bindungselektronen, mit denen die Liganden die dativen Bindungen bilden.

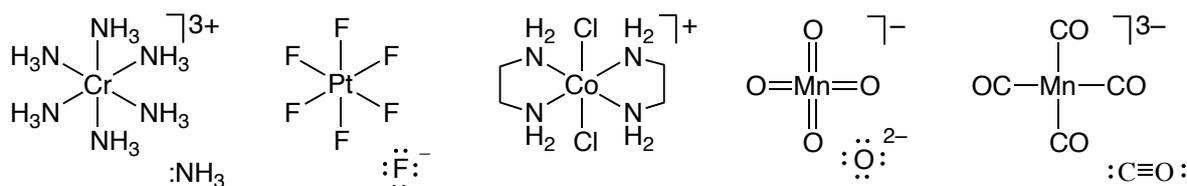
Die drei erwähnten Parameter (Oxidationszahl und Elektronenkonfiguration des Metalls, Valenzelektronenzahl) bilden eine konzeptuelle Einheit und werden in der Koordinationschemie im gleichen Gedankenzug bestimmt. Man soll sich daran gewöhnen, diese Parameter sofort und unaufgefordert zu bestimmen, sobald ein Komplex betrachtet wird!

Hilfreich ist auch, Lewis-Formeln der Komplexe zu zeichnen. Der einfache Grund dafür ist, dass jede Bindung die Bindungselektronen darstellt:



Somit ist aus jeder Lewis-Formel die Anzahl der Bindungselektronen um das Zentralatom sofort ersichtlich.

Als Beispiel betrachte man folgende Komplexe (diese sind reine Lewis-Formeln und enthalten keine Information über die Geometrie der Komplexe):



Wenn man von  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  die sechs neutralen  $:\text{NH}_3$ -Liganden mit der geschlossenen Valenzschale entfernt, bleibt ein  $3+$ -geladenes Cr-Ion zurück. Der Komplex enthält also Cr(III). Da Cr(0) ein  $d^6$ -Metall ist, ist die Elektronenkonfiguration  $d^3$ . Da die sechs Amin-Liganden insgesamt  $6 \times 2 = 12$  Elektronen für die dative Bindungen liefern, hat der Komplex 15 Valenzelektronen.

In  $[\text{PtF}_6]$  muss man ebenfalls die Liganden mit der geschlossenen Valenzschale (also als Fluorid) entfernen, was Pt(VI) ergibt. Da Pt(0) ist  $d^{10}$ , ist Pt(VI)  $d^4$ . Der Komplex enthält 16 Valenzelektronen.

In  $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^{3+}$  gibt es beide neutrale (en) und geladene ( $\text{Cl}^-$ ) Liganden. Entfernt man von diesem monokationischen Komplex die beiden Chloride, bleibt  $\text{Co}^{3+}$ , also Co(III), ein  $d^6$ -Ion (Co(0) ist  $d^9$ ). Der Komplex besitzt 18 VE – eine Zahl, die häufig anzutreffen ist (siehe 1.14).

Das Permanganat-Ion  $[\text{MnO}_4]^-$  zeichnet man üblicherweise mit einer Doppelbindung zu den Sauerstoff-Atome, die man Oxo-Liganden nennt. Das Entfernen von «O» mit der geschlossenen Schale erzeugt « $\text{O}^{2-}$ ». Daher sind beide Bindungen dativ und der Oxo-Ligand muss als vier-Elektronen-Donor betrachtet werden (Ausnahmen dazu werden im Kap. 4 besprochen). Da  $[\text{MnO}_4]^-$  einfach negativ geladen ist, liegt Mn(VII). Das Ion ist  $d^0$  vor, weil Mn(0) die  $d^7$ -Konfiguration besitzt.

Der letzte Komplex,  $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$ , ist dreifach negativ geladen, enthält CO als Ligand und mag exotisch aussehen. Zur Bestimmung der Oxidationszahl ist es nur relevant, dass CO ein neutraler Ligand ist und mit dem Lone Pair bindet, dass sich auf dem Kohlenstoffatom befindet. Dann besitzt das Metallion in  $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$  eine negative Oxidationszahl, Mn(-3)! Dies scheint abenteuerlich, weil Metalle allgemein als elektropositive Elemente betrachtet werden. Eine erste Erklärung gibt Abschnitt 1.22 hier unten. Carbonylliganden (CO) spielen eine sehr wichtige Rolle in der Übergangsmetallchemie und werden in Kap. 4 eingehend besprochen. Das Mn(-3)-Ion hat die  $d^{10}$ -Konfiguration, und der Komplex enthält 18 VE – wieder unsere Zauberzahl! Wie in 1.14 besprochen, kommt die 18 VE-Konfiguration häufig vor, weil Übergangsmetalle insgesamt 9 Orbitale besitzen (z.B.  $5 \times 3d$ ,  $1 \times 4s$  und  $3 \times 4p$ ). Darin finden 18 Elektronen Platz.

## 1.9 Zwei Methoden der Elektronenbuchhaltung (mit / ohne Ladungen)

Es gibt zwei Methoden, um Elektronen in einem Komplex zu zählen. Als Beispiel betrachte man den Komplex  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ .

Die übliche Methode (Abs. 1.8) schreibt vor, dass Liganden, die als Anionen binden, ebenso behandelt werden. Demzufolge enthält der Komplex einen einzigen anionischen Liganden ( $\text{Cl}^-$ ) und somit ist das Metall Rh(I) ( $d^8$ ). Da alle vier Liganden 2-Elektronen-Donoren sind, hat der Komplex insgesamt 16 Valenzelektronen.

In der alternativen Methode werden alle Liganden als ungeladen betrachtet. Somit wird der Chlorid-Ligand als neutrales Radikal ( $\text{Cl}^\cdot$ ) betrachtet, der als  $1e^-$ -Donor wirkt (das zweite Elektron der Bindung muss vom Metall geliefert werden). In dieser Beschreibung ist aber das Metall in Null-Oxidationszustand und somit  $d^9$ . Die Elektronenbuchhaltung lautet:

$$9 e^- (\text{Rh}(0)) + 1 e^- (\text{aus } \text{Cl}^\cdot) + 6 e^- (\text{aus } \text{PPh}_3 \text{ und } \text{CO}) = 18 \text{ VE}$$

Logischerweise liefern beide Methoden die gleiche Anzahl der Valenzelektronen.

Für die meisten Chemiker ist es intuitiver, die erste ("geladene") Methode zu verwenden. Mit bestimmten Liganden (v.a. Nitrosyl, Kap. 4) ist aber die "neutrale" Methode nützlicher.

### 1.10 Ansätze für die Beschreibung der koordinativen Bindung

Historisch wurden (grundsätzlich) drei verschiedene Ansätze entwickelt, um die koordinative Bindung zu beschreiben.

Der älteste davon ist die Valenzstruktur-Theorie (Englisch: Valence Bond, VB). Sie wurde von Linus Pauling ab 1930 entwickelt und wird anschliessend kurz besprochen.

Unabhängig vom VB-Ansatz entwickelten Physiker die Kristallfeld-Theorie (KFT; Englisch: Crystal Field Theory, CFT). Ziel der KFT war, die Farbe und magnetischen Eigenschaften der Kristalle der Übergangsmetalle zu verstehen. Ihre Entwicklung begann kurz vor der Einführung des Konzepts von Atomorbital in den 1920-Jahren. Erst ab 1950 entdeckten die Chemiker diesen Ansatz, der dann eine sehr breite Anwendung fand. Die Sprache der Koordinationschemie ist immer noch stark von der KFT geprägt. Die KFT wird im Kap. 3 behandelt.

Ab 1960 fand die Molekülorbital-Theorie (MO-LCAO) breite Anwendung für Übergangskomplexe (Kap. 4).

Diese drei verschiedenen Ansätze besitzen sehr unterschiedliche Komplexitätsniveaus – und gerade deshalb werden alle drei immer noch verwendet.

Das VB-Modell ist sehr einfach anzuwenden, ermöglicht aber zuverlässige Vorhersagen nur mit bestimmten Klassen von Komplexen (siehe unten). Deshalb musste ein Modell wie die KFT entwickelt werden, das die unterschiedlichen Eigenschaften der Liganden berücksichtigt. Die KFT hat aber ebenfalls Grenzen. Die schwerwiegendsten sind, dass nur *d*-Orbitale berücksichtigt werden, die  $\pi$ -Bindung zwischen Metall und Liganden nicht beschrieben wird, und die Kovalenz der M-L-Bindung nicht dargestellt wird. Die MO-LCAO-Theorie (Kap. 4) gibt ein vollständiges Bild der Orbitale am Metall und beschreibt alle M-L-Bindungsarten sowie ihre Kovalenz, ist aber wesentlich aufwendiger als die ersten zwei Methoden.

### 1.11 Valence Bond (Valenzstruktur) – Allgemeines

Im Valenzstruktur-Ansatz (VB) entsteht die kovalente Bindung aus der Überlappung von zwei einzeln besetzten Orbitalen. Demzufolge werden bei den Molekülen der *Hauptgruppenelemente* die Elektronen des Zentralatoms über alle Valenzorbitale verteilt. Doppelt besetzte Orbitale wirken als Lone Pairs. Einzeln besetzte Orbitale werden für kovalente Bindungen zu den terminalen Atomen verwendet. Äquivalente Bindungen (z.B. in CH<sub>4</sub>) werden durch die passende Hybridisierung erzeugt. Da die Geometrie der Hauptgruppenmoleküle meistens durch VSEPR bestimmt wird (Valence Shell Electron Pair Repulsion), ist die notwendige Hybridisierung vom Anfang an klar.

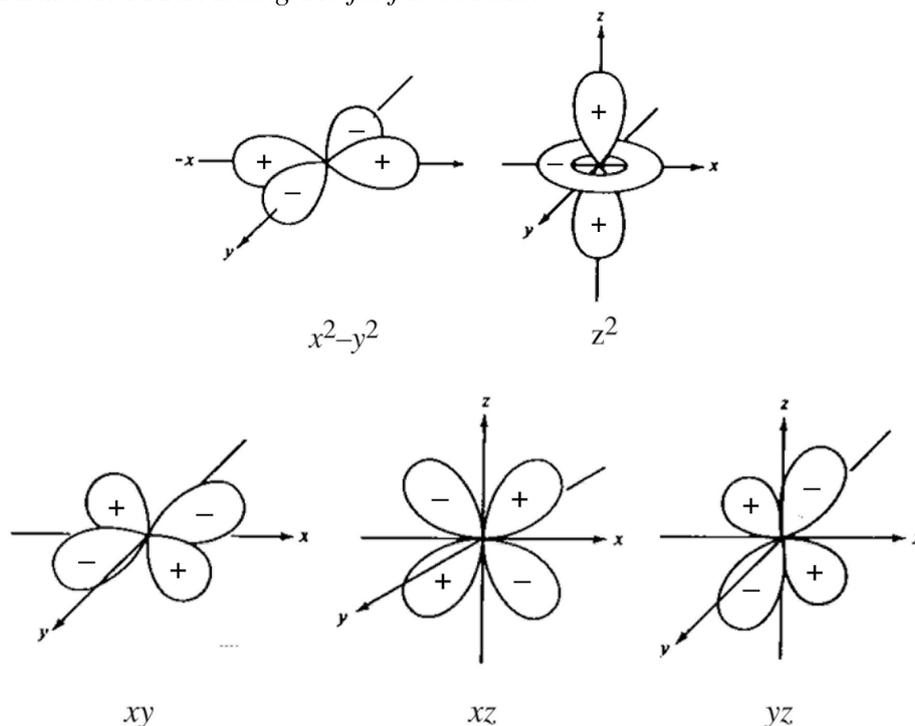
Für *Übergangsmetalle* sieht die Situation völlig anders aus. Anders als bei den Hauptgruppenelementen ist die dative Bindung die Regel – nicht die Ausnahme. Somit stammen beide Bindungselektronen aus den Liganden, und die Elektronen des Metalls sind nicht bindend. Ferner ist die Geometrie des Komplexes in vielen Fällen unbekannt – und ihre Bestimmung eine häufige Fragestellung. Deshalb wird der VB-Ansatz in Zusammenhang mit Übergangsmetallen meistens zur Strukturbestimmung verwendet. Dazu braucht man aber eine zusätzliche Information, nämlich die Anzahl der ungepaarten Elektronen im Komplex. Man geht folgendermassen vor:

- Die *nd*-Elektronen werden als nichtbindend betrachtet (anders als mit Hauptgruppenelementen sind diese aber stereochemisch nicht aktiv).
- Die *d*-Elektronen werden in die *d*-Orbitale so verteilt, dass die Anzahl der ungepaarten Elektronen den magnetischen Eigenschaften des Komplexes entspricht. Diese muss vorweg aus magnetischen Messungen (siehe Kap. 3) bekannt sein.

- Die unbesetzten  $nd$ -Orbitale werden mit den (ebenfalls unbesetzten)  $(n+1)s$ - und  $(n+1)p$ -Orbitalen hybridisiert. Die Art der Hybridisierung bestimmt die Geometrie des Komplexes (siehe 1.12). Die besetzten  $d$ -Orbitale sind an der Hybridisierung nicht beteiligt.
- Die unbesetzten Hybridorbitale akzeptieren Elektronen der Liganden und bilden die entsprechenden dativen Bindungen.

Die nächste Frage ist: Wie sehen die Hybride aus, die  $d$ -Orbitale enthalten? Um die Form dieser Hybridorbitale anschaulich zu begreifen, muss man zuerst die Form der reinen  $d$ -Metallorbitale betrachten:

Abb. 1.6 Räumliche Anordnung der fünf  $d$ -Orbitale



Eine Bemerkung betreffend  $z^2$  vorweg:

In einem freien Atom/Ion sind alle fünf  $d$ -Metallorbitale entartet. Dies bedeutet, dass alle fünf Orbitale die gleiche Form haben – der einzige Unterschied ist die Ausrichtung im Raum (siehe Kap. 2). Wieso sieht das  $z^2$ -Orbital anders aus als die anderen vier? Die Schrödinger-Gleichung für den Zustand  $l = 2$  hat sechs passende mathematischen Lösungen, die  $d$ -Orbitale sind aber nur fünf. Diese entsprechen den Werten der  $m_l$ -Quantenzahl (+2, +1, 0, -1, -2). Deshalb werden die " $z^2-x^2$ "- und " $z^2-y^2$ "-Lösungen linear kombiniert. Daraus entsteht die " $2z^2-x^2-y^2$ "-Wellenfunktion, die kurz als " $z^2$ " bezeichnet wird. Da die Auswahl des Koordinatensystems willkürlich ist, sind  $x^2-y^2$  und  $z^2$  äquivalent.

## 1.12 Valence Bond – $d$ -Hybridorbitale

Die ersten fünf Hybridorbitale, die unten dargestellt sind, kennt man aus der Chemie der Hauptgruppenelementen. So werden  $sp^3$ -Hybride für tetraedrische Moleküle verwendet. Viele vierfach-kordinierte Komplexe der  $d$ -Elemente sind ebenfalls tetraedrisch, andere sind aber planar quadratisch. Wie kann man vier Atomorbitale kombinieren, damit sie Hybridorbitale mit einer planar quadratischen Anordnung erzeugen? Es ist naheliegend, dass alle vier dazu notwendige Orbitale eine nicht verschwindende Komponente in einer Ebene (z.B.  $xy$ ) haben müssen. Somit kann das  $p_z$ -Orbital nicht miteinbezogen werden, weil für dieses Orbitale die  $xy$ -Ebene eine Knotenfläche darstellt. Dafür gibt es aber ein passendes  $d$ -Orbital,  $x^2-y^2$ . Seine Kombination mit  $p_x$ ,  $p_y$  und  $s$  (als kugelsymmetrisches und somit "Joker-Orbital") ergibt vier  $dsp^2$ -Hybridorbitale (Abb. 1.7). Alle diese liegen in der  $xy$ -

Ebene und können für die dativen Bindungen von den Liganden verwendet werden, um einen planar quadratischen Komplex zu bilden.

Abb. 1.7 Zusammensetzung und Geometrie der wichtigsten Hybridorbitale

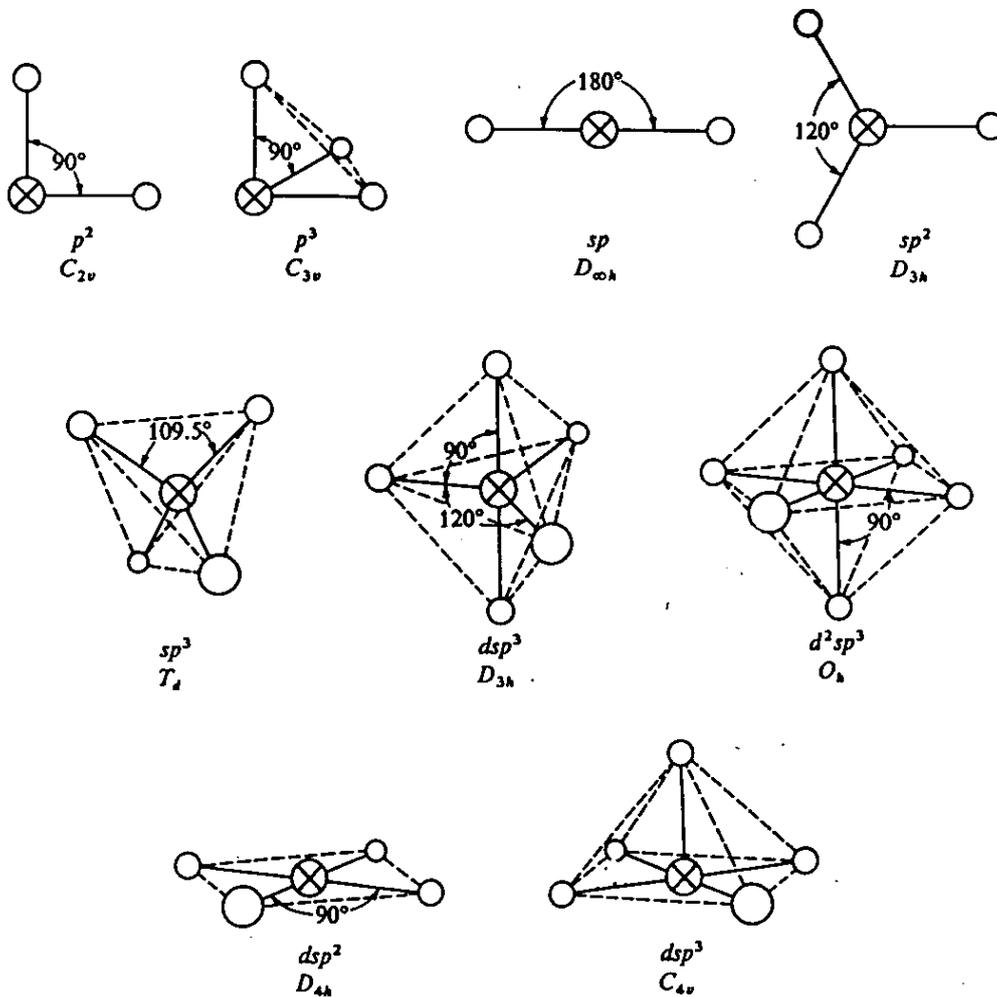


Abb. 6.17 Geometrien einiger häufiger Orbitalanordnungen (hybridisiert und unhybridisiert). Ausgezogene Linien entsprechen den Bindungen, die vom Zentralatom ausgehen; die gestrichelten Linien sollen lediglich die räumliche Vorstellung erleichtern.

Um einen fünffach-koordinierten Komplex zu bilden, kann man jetzt das  $p_z$ -Orbital dazu nehmen. Daraus entstehen fünf  $dsp^3$ -Hybridorbitale, die quadratisch pyramidal angeordnet sind. Für diese Geometrie hat man  $x^2-y^2$ ,  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$  verwendet.

Viele fünffach-koordinierte Komplexe sind aber trigonal bipyramidal. Welche Orbitale brauchen wir dazu? Als Ausgangspunkt kann man die  $sp^2$ -Hybridisierung nehmen ( $s$ ,  $p_x$  und  $p_y$ ) und  $z^2$  und  $p_z$  zugeben. Dadurch entstehen ebenfalls fünf  $dsp^3$ -Hybride, als  $d$ -Bestandteil hat man aber  $x^2-y^2$  durch  $z^2$  ersetzt.

Für oktaedrische Komplexe ergänzt man  $d^2sp^3$ -Hybride durch Zugabe von  $z^2$  und  $p_z$  zu den  $dsp^2$ -Hybriden.

Man beachte, dass die  $xy$ -,  $xz$ - und  $yz$ -Orbitale in keinem der oberen Fälle verwendet wurden.

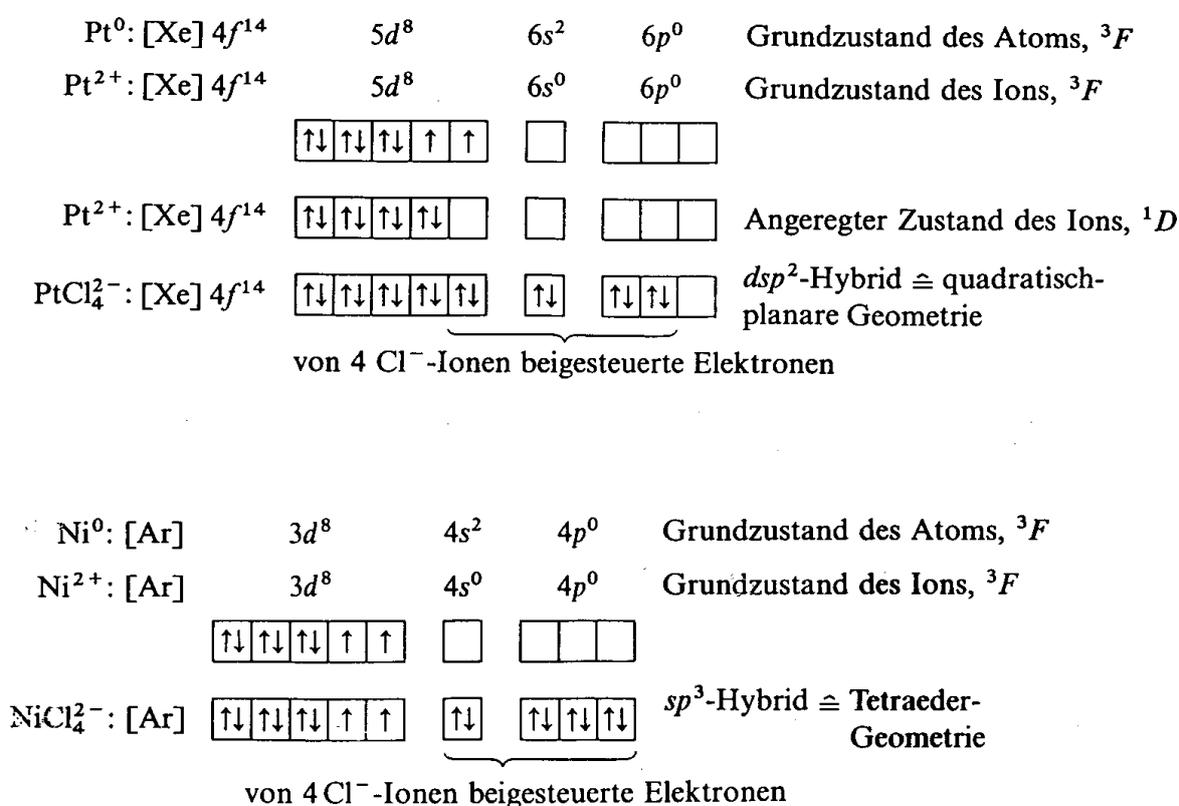
### 1.13 Valence Bond – Struktur der Komplexe

Dieser Abschnitt bespricht Beispiele der Anwendung des VB-Modells auf Komplexe, deren magnetischen Eigenschaften bekannt sind. Letztere ist eine Allgemeine Vorbedingung im VB-Ansatz.

Beide  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  und  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  enthalten ein  $d^8$ -Ion – Pt(II) bzw. Ni(II).  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  ist aber diamagnetisch und enthält somit keine ungepaarten Elektronen. Die magnetischen Eigenschaften von  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  zeigen, dass der Komplex zwei ungepaarte Elektronen enthält (die Bestimmung der Anzahl ungepaarter Elektronen in einem Komplex wird im Kap. 3 besprochen). Die Anwendung des VB-Modells auf diese Komplexe ist in Abb. 1.8 dargestellt.

Im freien Pt(II)-Ion sind die acht Elektronen der  $d^8$ -Konfiguration über alle fünf  $d$ -Orbitale verteilt. Die Orbitale werden durch Kästchen dargestellt (die Bedeutung der Term-Symbole ( $^3F$ ,  $^1D$ ) wird im Kap. 5 erläutert). Der stabilste Zustand (Grundzustand) des freien Pt(II)-Ions enthält zwei ungepaarte Elektronen (der Grund dafür wird im Kap. 3 besprochen). Da aber  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  diamagnetisch ist, müssen alle  $d$ -Elektronen des Pt(II)-Ions im Komplex gepaart sein. Somit sind die acht Elektronen in vier  $d$ -Orbitalen paarweise verteilt. Somit bleibt ein  $d$ -Orbital unbesetzt und kann die dative Bindung annehmen.

Abb. 1.8 Anwendung der VB auf  $d^8$ -Komplexe



Da der Komplex vierfach-koordiniert ist, werden die  $x^2-y^2$ -,  $s$ -,  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitale des Pt(II)-Ions in vier  $dsp^2$ -Hybride kombiniert. Die vier unbesetzten Hybridorbitale akzeptieren die dativen Bindungen aus den vier Cl-Liganden. Wie in Abb. 1.7 gezeigt, sind  $dsp^2$ -Hybridorbitale planar quadratisch angeordnet. Deshalb erwartet man eine solche Struktur für alle diamagnetische vierfach-koordinierte Komplexe wie  $[\text{PtCl}_4]^{2+}$ .

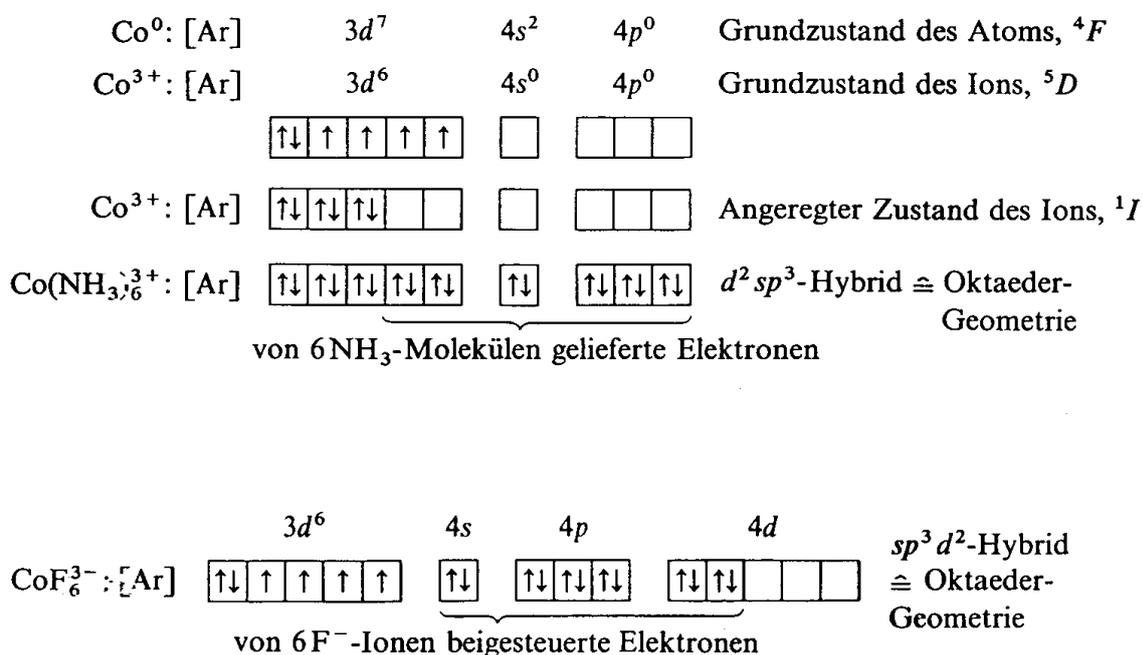
Welche Struktur sagt das VB-Modell für  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  vorher? Die magnetischen Eigenschaften weisen darauf hin, dass dieser Komplex zwei ungepaarte Elektronen besitzt (Abb. 1.8). Somit sind alle  $d$ -Orbitale des Ni(II)-Ions entweder doppelt oder einzeln besetzt und können nicht für die dative Bindung verwendet werden, ohne das Pauli-Prinzip zu verletzen. Für die dativen Bindungen aus den vier Cl-Liganden bleiben nur die  $s$ - und  $p$ -Orbitale verfügbar. Diese vier Orbitale werden in vier  $sp^3$ -Hybride kombiniert, deren räumliche Anordnung tetraedrisch ist.

Wie diese zwei Beispiele exemplarisch zeigen, sind vierfach-koordinierte  $d^8$ -Komplexe planar quadratisch wenn diamagnetisch oder tetraedrisch, wenn sie zwei ungepaarte Elektronen enthalten.

Als weitere Beispiele betrachte man die oktaedrischen Komplexe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  und  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ . Beide enthalten Co(III) und sind somit  $d^6$ -Komplexe.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ist aber diamagnetisch, während  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  sechs ungepaarte Elektronen hat. Kann man auch diese Unterschiede nachvollziehen? Linus Pauling's Deutung der Struktur und magnetische Eigenschaften dieser Komplexe ist in Abb. 1.9 dargestellt.

Das freie Co(III)-Ion besitzt vier ungepaarte Elektronen, weil die sechs Elektronen der  $d^6$ -Konfiguration auf allen fünf entarteten  $d$ -Orbitalen verteilt sind. Im diamagnetischen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  müssen alle diese Elektronen in drei  $d$ -Orbitale gepaart sein. Dadurch bleiben zwei  $d$ -Orbitale leer. Sie werden in sechs unbesetzte  $d^2sp^3$ -Hybride kombiniert, die die für die dativen Bindungen von den  $\text{NH}_3$ -Liganden verwendet werden. Insgesamt besitzt der Komplex 18 Elektronen ( $d^6$ -Konfiguration + 6 Elektronen aus den Liganden). Somit werden diamagnetische sechsfach-koordinierte  $d^6$ -Komplexe korrekt als oktaedrisch beschreiben.

Abb. 1.9 Diamagnetische Co(III)-Komplexe und Pauling's (falsche) Hypothese für  $[\text{CoF}_6]^{3-}$



Die beiden  $d$ -Orbitale, die die geeignete Symmetrie für Metall-Ligand- $\sigma$ -Bindungen in einem oktaedrischen Komplex aufweisen, sind  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$ .

Das VB-Modell scheidet aber an  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ . Die magnetischen Eigenschaften dieses  $d^6$ -Komplexes weisen auf vier ungepaarte Elektronen auf. In dieser Konfiguration muss (wie im freien Ion) ein  $d$ -Orbital doppelt und die anderen vier einfach besetzt sein (siehe Abb. 1.9, unten). Somit wären aber keine der  $3d$ -Orbitale für die dativen Bindungen verfügbar! Um das Problem zu lösen, schlug Linus Pauling vor, dass das Co(III)-Ion die  $4d$ -Orbitale verwendet, die vollständig unbesetzt sind.

Heute weiss man, dass die Energie der  $4d$ -Orbitale von Cobalt zu hoch ist, um eine Beteiligung an der Bindung zu ermöglichen. Somit lässt sich Pauling's Hypothese nicht erhärten. Somit ist das VB-Modell nicht in der Lage, alle Arten von Komplexen zu beschreiben.

Das Scheitern in der Beschreibung von Komplexen mit vielen ungepaarten Elektronen (in der Sprache der KFT «high spin» genannt, siehe Kap. 3) ist nicht die einzige Unvollkommenheit des VB-Modells, wie in der Folge besprochen.

Der VB-Ansatz ermöglicht eine eindeutige Strukturzuordnung für dreifach-, vierfach- und sechsfach-koordinierte Komplexe. Für fünffachkoordinierte Komplexe gibt es aber grundsätzlich zwei alternative Strukturen (quadratisch pyramidal und trigonal bipyramidal). Der VB-Ansatz sagt vorher,

dass diamagnetische  $d^8$ -Komplexe mit 18 VE die  $dsp^3$ -Hybridisierung annehmen, er lässt aber offen, ob das  $d$ -Orbital entweder  $z^2$  (trigonale Bipyramide) oder  $x^2-y^2$  (quadratische Pyramide) ist.

Ein interessantes Beispiel dafür ist  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ . Für diesen Ni(II),  $d^8$ , 18 VE-Komplex wurden beide Strukturen im Festkörper nachgewiesen, was darauf hinweist, dass die Energiedifferenz zwischen den beiden gering ist. Wie in nächsten Kapiteln besprochen, sind KFT und MO-LCAO hilfreicher für diese Unterscheidung.

#### 1.14 Die 18-Valenzelektronen-Regel – und ihre Ausnahmen

Man betrachte nochmals Komplex  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Das Co(III)-Ion hat die  $d^6$  Konfiguration und die sechs Liganden tragen 12 Elektronen bei. Somit enthält der Komplex 18 Valenzelektronen. Diese ist die höchste Zahl Elektronen, dass in den neuen Metallorbitalen ( $5 \times d$ ,  $1 \times s$ ,  $3 \times p$ ) Platz finden kann.

Sehr viele Komplexe befolgen die 18-Elektronen Regel. Berühmte Beispiele davon sind  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  und  $[\text{RhH}(\text{CO})_4]$ .

Wie das VB-Modell deckt die 18-Elektronen-Regel nicht die ganze Vielfalt der Koordinationschemie. Ein klassisches Beispiel ist  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ . Dieser Ni(II),  $d^8$ -Komplex ist oktaedrisch und enthält somit 20 Valenzelektronen. Trotzdem ist er perfekt stabil!

Der VB-Ansatz bietet keine Erklärung für die Verletzung der 18-Valenzelektronenregel. Erst in der KFT wird es klar, wieso einige Komplexe stabil sind, obwohl sie "zu viele" Valenzelektronen besitzen. Das MO-LCAO-Modell bietet eine noch bessere Erklärung (siehe Kap. 4).

Es wäre aber unverhältnismässig, daraus zu schliessen, dass das VB-Modell als Ganzes untauglich ist. Da die Mehrheit der Komplexe sich dadurch einfach und akkurat beschreiben lässt, verwendet man in der Koordinationschemie immer noch das VB-Konzept – mit der nötigen Vorsicht, die sich aus der Diskussion von KFT und MO-LCAO ergeben wird. Der nächste Abschnitt gibt einen ersten Einblick in diese Problematik.

#### 1.15 VB: Nützlichkeit und Unvollkommenheit

Der VB-Ansatz wird immer noch verwendet, weil er sehr schnelle Aufschlüsse auf die Geometrie der meisten Komplexen ermöglicht (siehe 1.13). Komplexe, die v.a. gepaarte Elektronen besitzen (low-spin, siehe KFT) und die 18-Elektronen-Regel befolgen, werden genau beschrieben. In Komplexen wie  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  und  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  scheitert das VB-Modell. Die zwei Fälle unterscheiden sich aber deutlich:  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  befolgt die 18-VE-Regel, seine Geometrie kann aber nicht erklärt werden, wobei  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  an beiden Prüfsteinen (Strukturbestimmung und 18 VE-Regel) scheitert.

Die Unvollkommenheit des Valenzstruktur-Modells betreffend Übergangsmetalle soll nicht überraschen. Das VB-Modell scheitert schon an der Beschreibung von relativ einfachen Molekülen. Das berühmteste Beispiel ist das  $\text{O}_2$ -Molekül, dessen zwei ungepaarte Elektronen durch das VB-Modell nicht erklärbar sind. Die Diskussion des KFT- und noch besser die des MO-LCAO-Modells werden klar machen, dass der Vergleich zwischen  $\text{O}_2$ ,  $[\text{CoF}_6]^{2+}$  und  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  besonders einleuchtend ist: Alle diese Moleküle enthalten antibindende Elektronen. Im VB-Ansatz ist aber das Konzept von antibindenden Elektronen gar nicht vorhanden! Deshalb kann das Problem *innerhalb des VB-Modells* nicht gelöst werden.

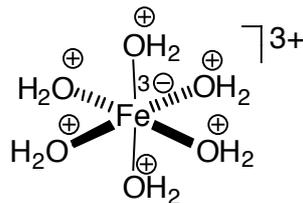
Jede Theorie verknüpft eigene Konzepte in ein in sich stimmiges Modell. In der Koordinationschemie wechselt man häufig zwischen verschiedenen Ansätzen (VB, KFT und MO-LCAO), um die einfachste Antwort auf eine bestimmte Fragestellung zu suchen. Man soll aber vermeiden, Konzepte aus verschiedenen Ansätzen zu vermischen, damit die Argumentation in sich stimmig bleibt!

Der VB-Ansatz ist ein fundamentaler Meilenstein in der Deutung der chemischen Bindung und hat das chemische Denken nachhaltig geprägt. Der nächste Abschnitt beschreibt eine weitere wichtige Anwendung davon.

## 1.16 Dative Bindung, Elektroneutralitätsprinzip, Kovalenz

Wie am Anfang gesagt, spannt die koordinative Bindung das ganze Spektrum zwischen ionisch und kovalent. Ist es aber möglich *a priori* zu sagen, ob ein bestimmtes Metallion und ein bestimmter Ligand eine eher ionische oder eine eher kovalente Bindung bilden werden? Paulings Elektroneutralitätsprinzip beantwortet diese Frage in einfacher und überzeugender Weise. Dafür muss man eine Besonderheit der dativen Bindung betrachten.

Die dative Bindung verursacht den Aufbau negativer Ladung am Metall, weil beide Bindungselektronen aus dem gleichen Atom stammen. Demzufolge wird pro Bindung ein Elektron vom Liganden zum Metall formell transferiert. Diesem Phänomen wird durch Formalladungen Ausdruck geliehen. Formalladungen als Formalismus sind aus der Chemie der Hauptgruppen bekannt und können auch bei den Übergangsmetallen verwendet werden. Als Beispiel betrachte man den Fe(III)-Aqua-Komplex  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ :



Der Komplex trägt insgesamt eine dreifache positive Ladung, die dative Bindung transferiert aber *formell* für jeden der sechs Aqua-Liganden ein Elektron zum Metall-Ion, was per Saldo eine dreifache negative *Formalladung* auf dem Metall erzeugt. Die Betonung auf "formal" ist angebracht, weil diese Ladungsverteilung (positive Ladung auf den elektronegativen Sauerstoffatomen, negative auf dem Metall) unserer chemischen Intuition widerspricht, die auf dem Elektroneutralitätskonzept basiert.

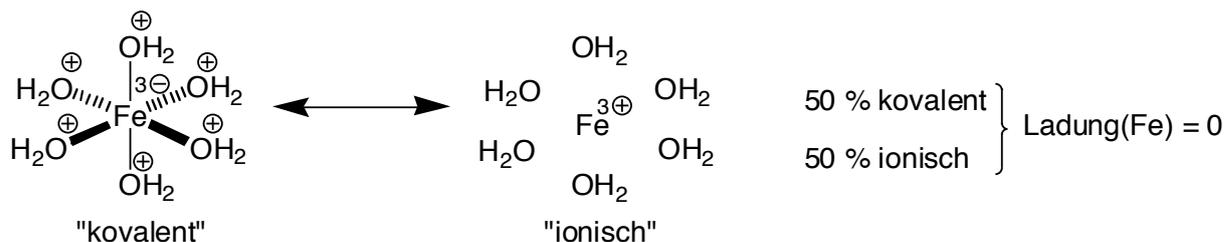
Diesen Widerspruch löste Pauling mit dem Elektroneutralitätsprinzip:

*In einem Komplex werden durch dative Bindungen so viele Elektronen transferiert, bis das Metall „elektroneutral“ (Ladung = 0) wird.*

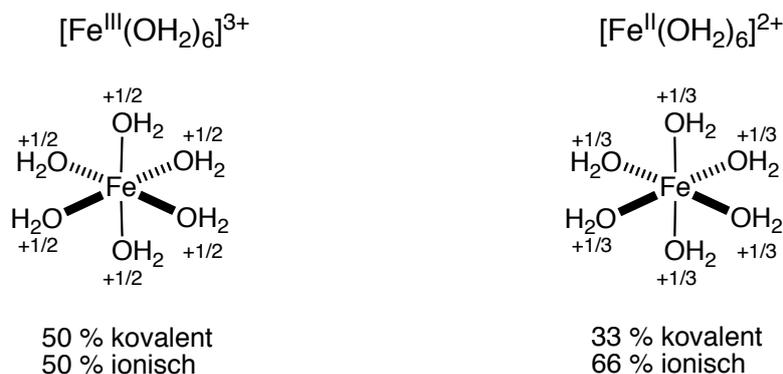
Das Elektroneutralitätsprinzip ist ein Postulat und lässt sich daher nicht beweisen – trotzdem liegt es gar nicht so daneben (siehe 1.17)! Wichtiger ist aber, dass das Elektroneutralitätsprinzip Oxidationszustand des Metalls und Kovalenz der koordinativen Bindung verknüpft. Dies wird durch den üblichen Rettungsanker des VB-Modells ersichtlich, nämlich Resonanz-Strukturen.

Eine kovalente dative Bindung erzeugt eine negative Formalladung auf dem Metall, während eine ionische Bindung die Ladung auf dem Metallion unverändert lässt, weil sie nur aus Ion/Dipol-Wechselwirkungen ohne signifikante Orbital-Überlappung besteht. Das Elektroneutralitätsprinzip diktiert, dass nur eine bestimmte Ladung aufs Metall übertragen wird. Demzufolge muss die tatsächliche koordinative Bindung eine Mischung aus kovalent und ionisch sein.

Das Elektroneutralitätsprinzips bestimmt aber auch, wie gross die jeweiligen Anteile sind. Wenn die Ladung auf dem Eisen-Atom Null sein muss, dann müssen kovalente und ionische Grenzstrukturen beide zu 50% zur Bindung beitragen:



Somit folgt aus dem Elektroneutralitätsprinzip, dass die Fe–O-Bindung in  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)]^{3+}$  zu 50% kovalent ist – und zu 50% ionisch:



Wie sieht es dann im Fe(II)-Aquakomplex  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  aus? Da jetzt eine zweifache positive Ladung auf dem Zentralion liegt, würde eine 100%-ige kovalente Bindung vier negative Formalladungen erzeugen. Wenn 100% ionisch, wäre die Ladung auf Eisen 2+. Um die Ladung des Eisens zu neutralisieren, braucht man eine Bindung, die zu 1/3 kovalent und zu 2/3 ionisch ist. Aus diesem Beispiel ist ein allgemeines Prinzip ersichtlich:

*Die höhere Oxidationsstufe verursacht kovalentere Bindungen als die niedrigere!*

Wenn man überlegt, ist dieser Fund gar nicht überraschend, ja gar trivial. Man denke nur an  $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  und an  $[\text{MnO}_4]^-$ . Jedem Anfänger ist klar, dass die Mn–O-Bindungen in diesen Komplexen völlig unterschiedliche Eigenschaften besitzen. Das Elektroneutralitätsprinzip macht jetzt deutlich, dass die Mn–O-Bindung in Permanganat-Ion, ein Mn(V)-Komplex, viel kovalenter ist als in einer Mn(II)-Spezies!

### 1.17 Elektroneutralitätsprinzip: Annahme und Realität

Das Elektroneutralitätsprinzip postuliert, dass die Metallladung vollumfänglich durch die Liganden gelöscht wird. Dank den Fortschritten der theoretischen Chemie ist es jetzt möglich, die Teilladungen auf den Atomen eines Komplexes zu berechnen. Solche Berechnungen zeigen, dass das Elektroneutralitätsprinzip eine grobe Näherung ist, aber keineswegs realitätsfremd.

Die berechneten Ladungen (nach der Mulliken-Methode) für Osmium(VIII)-Komplexe bestätigen dies:

Komplex	berechnete Ladung
$[\text{OsO}_4]$	+1.69
$[\text{OsFO}_4]^-$	+1.63
<i>cis</i> - $[\text{OsF}_2\text{O}_4]^{2-}$	+1.54
$[\text{OsF}_3\text{O}_2]^+$	+2.01
$[\text{OsFO}_3]^+$	+1.93

In der Tat ist etwa 80% der Ladung neutralisiert – sogar unabhängig von der Komplexladung! Wenn man bedenkt, dass die Annahme der vollständigen Löschung völlig willkürlich ist, kann man diese Schätzung als gut betrachten.

Das Elektroneutralitätsprinzip führt uns nochmals vor Augen, dass die Oxidationszahl nur beschränkt eine physikalische Realität ausdrückt. Mit ihm als Kriterium kann man aber entscheiden, wann dies eher zutrifft und wann nicht. Für Metallionen in niedrigem Oxidationszustand ist die koordinative Bindung eher ionisch. Deshalb entspricht etwa die Oxidationszahl der Ladung auf dem Metall. Wenn die Oxidationszahl zunimmt, wird die M–L-Bindung kovalenter, und die Oxidationszahl des Metalls entspricht weniger und weniger der tatsächlichen Ladung des Metallions.

### 1.18 Elektronegativität und Elektroneutralitätsprinzip

Das Elektroneutralitätsprinzip erklärt auch, wie die Liganden die Stabilität der unterschiedlichen Oxidationszustände des Metalls beeinflussen. Ein Beispiel dafür sind  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  und  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Diese Komplexe sind stabil, im Gegensatz zu  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  und  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . In der Tat laufen folgende Reaktion spontan ab:



Wieso stabilisiert der Aqua-Ligand  $\text{Co}^{\text{II}}$  und Amin hingegen  $\text{Co}^{\text{III}}$ ? Die klassische Antwort des Koordinationschemikers ist, dass  $\text{NH}_3$  ein besserer Donor als Aqua ist. Dies stimmt, man kann aber auch eine alternative Erklärung formulieren, die auf Elektroneutralitätsprinzip und Elektronegativitätsdifferenz basiert.

Wie aus den Prinzipien der kovalenten Bindung bekannt, bestimmt die Elektronegativitätsdifferenz die Polarität der Bindung. Wie unten tabellarisch zusammengefasst, ist die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Co und O grösser als zwischen Co und N. Deshalb ist die Co–O-Bindung polarer als die Co–N-Bindung – und enthält daher einen grösseren ionischen Anteil. Deshalb stabilisiert der Aqua-Ligand die niedrigere Oxidationsstufe, in der die Bindung gemäss Elektroneutralitätsprinzip ionischer ist:

Atom	$\chi$	Bindung	$\Delta\chi$	( $\chi$ = Elektronegativität)
Co	2.0			
N	3.0	Co–N	1.0	kovalenter
O	3.4	Co–O	1.4	ionischer

Umgekehrt ist  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  stabiler als  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , weil der höhere Oxidationszustand die kovalentere Bindung hat.

### 1.19 Die Azidität der Aqua-Komplexe

Eine wichtige Anwendung des Elektroneutralitätsprinzips betrifft die Azidität der Aqua-Komplexe. Es ist aus dem Grundpraktikum bekannt, dass wässrige Fe(III)-Lösungen angesäuert werden müssen, um die Hydrolyse von  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  (und somit die Bildung von Hydroxo-Komplexen) zu unterdrücken. Dies ist so, weil der Hexaaqua-eisen(II)-Komplex eine bestimmte Azidität besitzt:



Im Gegensatz dazu ist das Eisen(II)-Analogon eine sehr schwache Säure:



Dies lässt sich sehr einfach mit dem Elektroneutralitätsprinzip erklären. Wie oben diskutiert, ist die Fe–O-Bindung kovalenter im Fe(III)– als im Fe(II)-Komplex:



Das Sauerstoff-Atom kann aber nur zwei normal kovalente (also nicht dative) Bindungen bilden. Dies ist im Fe(II)-Komplex weitgehend der Fall, weil die Bindung zu 2/3 ionisch ist. Im Fe(II)-Aqua-komplex ist aber die Kovalenz der Fe–O-Bindung höher (50%). Dies führt dazu, dass die kovalenten O–H-Bindungen geschwächt werden – oder, anders gesagt, ionischer werden. Beide Deutungen erklären, wieso  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  eine höhere Azidität besitzt als  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ .

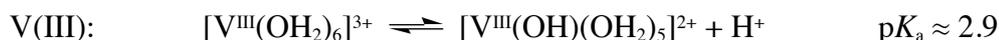
## 1.20 Aqua-, Hydroxo- und Oxo-Liganden

Die erste Deprotonierung eines Aqualiganden bildet einen Hydroxo-Komplex. In bestimmten Fällen kommt es aber zur doppelte Deprotonierung, wie die nächsten Beispiele zeigen.

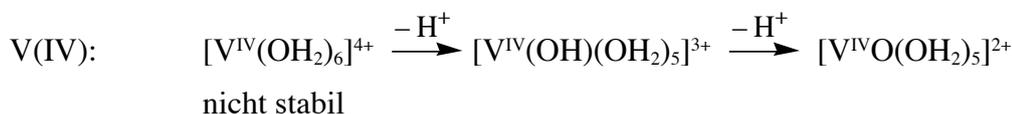
Vanadium(II) bildet einen (sehr luftempfindliches) Aquakomplex, der eine sehr schwache Säure ist:



Beim V(III) hat die Azidität wesentlich zugenommen:



Oxidiert man weiter auf V(IV), ist der Hexaaquakomplex nicht mal bei sehr tiefem pH-Wert stabil. Einer der Aqua-Liganden verliert beide Protonen und wird zum Oxo-Liganden:



Trotz der starken Donation aus dem Oxo-Liganden (siehe 1.21), besitzt der resultierende Komplex eine messbare Azidität:



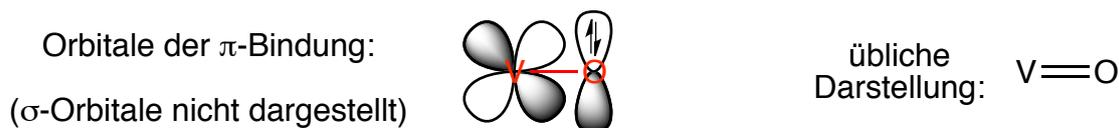
Man soll beachten, dass die Vanadium–Oxo-Bindung weitgehend kovalent ist, was im Einklang mit dem Elektroneutralitätsprinzip ist. Somit reagiert der Oxo-Ligand ( $\text{O}^{2-}$ ) nicht als Oxid ( $\text{O}^{2-}$ ) mit Wasser. Die Aqua-Liganden in  $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$  können beliebig substituier werden, wobei die  $\text{VO}^{2+}$ -Einheit unverändert bleibt. Die Kovalenz ist so zu sagen in der Mn–Oxo-Bindung «konzentriert».

Aus dem Elektroneutralitätsprinzip folgt ebenfalls, dass Oxo-Komplexe nur in sehr hohen Oxidationszuständen stabil sind. Als typisches Beispiel kann man wieder das Permanganat-Ion ( $\text{MnO}_4^-$ ) erwähnen. Aus einer anderen Perspektive kann man also sagen, dass Oxo-Liganden hohe Oxidationszustände stabilisieren (siehe nächsten Abschnitt).

## 1.21 $\pi$ -Donor-Liganden

Der Oxo-Ligand entsteht aber durch den Verlust von zwei Protonen und ist somit isoelektronisch mit Oxid ( $\text{O}^{2-}$ ). Da aber Oxo-Liganden in Zusammenhang mit Metallionen in hohem Oxidationszustand auftauchen, soll man die Metall-Oxo-Bindung als weitgehend kovalent betrachten.

Der Oxo-Ligand wird *üblicherweise* als vier-Elektronen-Donor angenommen. In dieser Beschreibung bindet der Oxo-Ligand eine  $\sigma$ -dative Bindung *und* eine  $\pi$ -dative Bindung. Die zwei Elektronen der  $\pi$ -Bindung befinden sich in einem  $p$ -Orbital des Oxo-Liganden, das senkrecht zur  $\sigma$ -Bindung liegt:



Es soll beachtet werden, dass beide Bindungen ( $\sigma$  und  $\pi$ ) dativ sind – deshalb wird der Oxo-Ligand als vier-Elektronen-Donor gedeutet. Um die Gegenwart einer zweifachen Bindung zu verdeutlichen, zeichnet man die V–O-Bindung in  $[\text{VO}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$  auch als  $\text{V}=\text{O}$ . Nichts neues hier: Die selbe Darstellung verwendet man auch für die Lewis-Formel des Permanganat-Ions!

Das Metall-Oxo-Bindungsschema kann man aber nur mit der MO-LCAO-Methode vollumfänglich beschreiben. Der Grund dafür ist, dass nur MO-LCAO die Metallorbitale explizit berücksichtigt, die an  $\pi$ -Bindung beteiligt sind. Deshalb wird diese vereinfachte Darstellung im Kap. 4 ergänzt.

Wie oben erwähnt, werden routinemässig Oxo-Liganden als viel-Elektron-Donor betrachtet. Z.B.,  $d^0$ -Komplexe wie  $[\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$  und  $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{Cl}_4\text{O}_2]^{2-}$ , besitzen 16 Valenzelektronen. Beide Methoden (neutral und geladen) führen zum gleichen Resultat:



$$\begin{array}{ll} \text{„geladen“} & d^0 + 4 \times 4 e^- (\text{O}^{2-}) = 16 e^- \\ \text{„neutral“} & d^6 + 2 e^- (\text{Komplexladung}) + 4 \times 2 e^- (\text{O:}-\text{Diradikal}) = 16 e^- \end{array}$$



$$\begin{array}{ll} \text{„geladen“} & d^0 + 2 \times 4 e^- (\text{O}^{2-}) + 4 \times 2 (\text{Cl}^-) = 16 e^- \\ \text{„neutral“} & d^6 + 2 e^- (\text{Komplexladung}) + 2 \times 2 e^- (\text{O:}-\text{Diradikal}) + 4 \times 1 = 16 e^- \end{array}$$

Beide Komplexe sind ein Beispiel der Stabilisierung von hohen Oxidationszuständen – Cr(VI) in diesem Fall – durch  $\pi$ -Donoren.

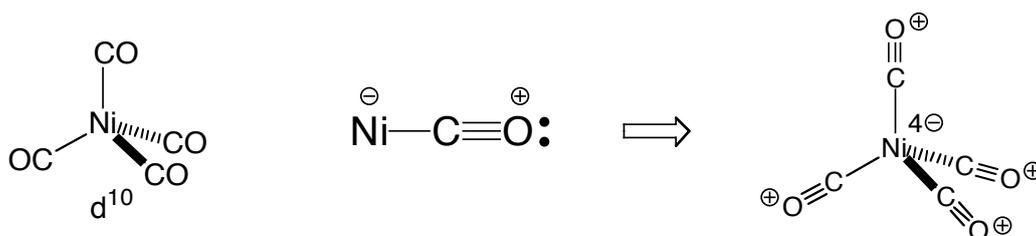
Man beachte, dass Oxidationszustand und dative Bindung zwei Formalismen sind, die durch die Definition von Oxidationszahl eng verknüpft werden: Das Metall-Ion ist im M(VI)-Oxidationszustand, weil der Oxo-Ligand mit seiner geschlossenen Elektronenschale entfernt wird. Dadurch entsteht pro Oxo-Liganden eine (2+)-Ladung auf dem Metall. Wie im nächsten Abschnitt besprochen, kennt aber die Koordinationschemie auch eine andere Art von  $\pi$ -Bindungen.

## 1.22 $\pi$ -Akzeptor-Liganden

Mit dem Oxo-Liganden haben wir das erste Beispiel einer Metall-Ligand- $\pi$ -Bindung angetroffen. In der Koordinationschemie unterscheiden sich  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen um ein wichtiges Merkmal: Während (praktisch) alle  $\sigma$ -Bindungen dativ sind, können  $\pi$ -Bindungen entweder dativ oder rückdativ sein. Im ersten Fall stammen die  $\pi$ -Bindungselektronen aus dem Liganden (siehe Oxo). Im zweiten Fall aus dem Metall, wie in der Folge besprochen.

Wie in 1.21 besprochen, stabilisieren  $\pi$ -Donor-Liganden (wie Oxo) hohe Oxidationszustände. Hingegen stabilisieren  $\pi$ -Akzeptor-Liganden Komplexe mit Metallen im niedrigen Oxidationszustand. Um dies zu erklären, kann man das Elektroneutralitätsprinzip verwenden.

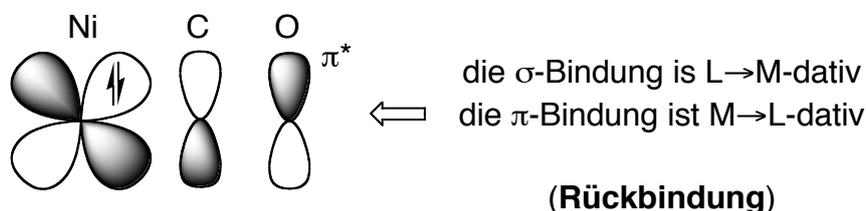
Man betrachte den Komplex  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ . Er enthält Ni(0) ( $d^{10}$ ) und besitzt 18 Valenzelektronen. Wegen der vollen  $d$ -Schale ist das Metall  $sp^3$ -hybridisiert und daher ist der Komplex tetraedrisch. Für die  $\sigma$ -dative Bindung verwendet das CO-Molekül das Lone Pair, das auf dem Kohlenstoffatom lokalisiert ist (dies wird eingehend im Kap. 4 besprochen). Das Problem ist, dass die  $\sigma$ -Bindung dativ ist und somit eine (4-)-Formalladung auf Nickel aufbaut:



Obwohl eine solche Beschreibung weitgehend formell ist, kann man die Natur der koordinativen Bindung nicht ausblenden. Es ist eine Tatsache, dass die  $\sigma$ -dative Bindung negative Ladung aufs Metall transferiert, was aber den Elektronegativitätsdifferenzen zwischen den Bindungspartnern

widerspricht. Wäre es aber möglich, diese Ladung über eine  $\pi$ -Bindung zurück auf die Liganden zu transferieren?

Wenn man die Molekülorbitale von CO anschaut, merkt man, dass die CO-Liganden unbesetzte  $\pi^*$ -Orbitale besitzen, die mit der C–O-Bindung assoziiert sind. Diese Orbitale haben die gleiche Symmetrie (siehe Kap. 3) wie manche  $d$ -Orbitale (z.B.  $xz$ ). Da das Metall die  $d^{10}$ -Konfiguration hat, ist das  $xz$ -Orbital besetzt:



Durch die Überlappung des besetzten Metall- $\pi$ -Orbital mit dem unbesetzten  $\pi^*$ -Orbital des CO-Moleküls entsteht eine rückdative  $\pi$ -Bindung. Man nennt sie rückdativ, weil die Bindungselektronen aus dem Metall stammen (anstatt aus den Liganden wie in der dativen Bindung). Man beachte, dass die rückdative  $\pi$ -Bindung die Formalladung neutralisiert, die durch die  $\sigma$ -dative Bindung entsteht:



Deshalb stabilisieren  $\pi$ -Akzeptor-Liganden Komplexe mit Metallen in niedrigem Oxidationszustand!

Es gibt einen wichtigen Unterschied zwischen dativen und rückdativen  $\pi$ -Bindung. Die Elektronen der dativen  $\pi$ -Bindungen werden in der Elektronenbuchhaltung berücksichtigt (siehe  $[\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$  oben). Dies ist für die Elektronen von rückdativen  $\pi$ -Bindungen niemals der Fall! Der Grund dafür ist, dass diese Elektronen als Metallelektronen gezählt werden. Somit sind sie Teil der  $d^n$ -Konfiguration.

Die  $\pi$ -rückdative Bindung spielt eine sehr wichtige Rolle in der Koordinationschemie, kann aber nur im MO-LCAO-Modell korrekt dargestellt werden, wie im Kap. 4 eingehend besprochen.

Die wichtigsten Themen der Koordinationschemie sind bis hier angesprochen worden. Wenn man über Komplexe sprechen will, braucht man aber eine passende Nomenklatur, um sich zu verstehen. Ihre Hauptregeln werden in der Folge besprochen.

### 1.23 Formulierung von Komplexen

Nomenklatur ist ein notwendiges Übel. Ohne sie, könnte man nicht kommunizieren. Deshalb soll man sich bemühen, Komplexe *eindeutig* zu formulieren und zu benennen. Schon am Anfang dieses Kapitels wurde klar, dass Formulierungen wie " $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ " nicht eindeutig sind, weil sie nicht wiedergeben, wie viele Chloride am Metall gebunden sind. Hingegen zeigt die Formulierung  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , dass zwei Chloride koordiniert sind und eines davon als Gegenion wirkt. Es fehlt aber immer noch die Stereochemie, die durch das passende Präfix angegeben wird: Der Komplex kann entweder *trans* oder *cis* sein.

In der Folge werden die IUPAC-Empfehlungen für die Formulierung von Komplexen dargestellt (*Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005 (Redbook)*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005, oder im Internet unter: <http://goldbook.iupac.org>)

Das allgemeine Schema lautet:



\* Ligandennamen in alphabetischer (alphanumerischer) Reihenfolge

Es gelten Folgende Regeln:

- Koordinationseinheit in eckigen Klammern
- Zentralatom(e) zuerst
- im Anschluss alle Liganden, Donoratom am Anfang (OH<sub>2</sub>, nicht H<sub>2</sub>O) in alphabetischer Reihenfolge (mehratomige Liganden und Abkürzungen in runden Klammern, Cl vor CO vor Cp)
- ev. Oxidationszahl in Römischen Ziffern hinter das Metall als Exponent
- anionische Komplexe: Kation vor Koordinationseinheit
- kationische Komplexe: Anion nach Koordinationseinheit

Beispiele:



Es soll sofort angemerkt werden, dass (leider) wenige Chemiker sich an diese Empfehlungen halten. Man sollte aber das Ziel und die Funktion der verschiedenen Regeln verstehen, um eine eindeutige Kommunikation sicher zu stellen. Einige Kommentare dazu:

*Die eckigen Klammern* definieren die Koordinationseinheit. Alles, was in den Klammern steht, ist am Metall koordiniert. Deshalb sind Gegenionen *ausserhalb* der Klammer. Dies soll nicht so verstanden werden, dass eckige Klammer *nur* für geladene Komplexe nötig sind. Ein Kristall kann Moleküle (z.B. Lösungsmittel) enthalten, die nicht am Metall gebunden sind, sondern eine Kristalllücke füllen. Solche "extra"-Moleküle muss man trotzdem berücksichtigen, sonst stimmt die Elementaranalyse mit der Summenformel nicht überein!

Es sollte selbstverständlich sein, dass *das Metall die erste Stelle nach der Klammer besetzt*. Es ist die Natur des Metalls, dass die wichtigsten Eigenschaften des Komplexes definiert (Struktur, Farbe, magnetische Eigenschaften, usw.). Dagegen wird die Oxidationszahl fast nie explizit angegeben. Sie resultiert eindeutig aus der Natur der Liganden (neutral oder anionisch).

*Die Reihenfolge der Liganden* kann von der alphabetischen Reihenfolge abweichen, v.a. wenn es sich um mehrkernige Komplexe handelt und aus den Formeln ersichtlich werden soll, an welches Zentralatom die Liganden gebunden sind. Man soll auch berücksichtigen, dass ältere IUPAC Empfehlungen vorsahen, dass *anionische* Liganden vor *neutralen* aufgelistet werden. Dies wird von vielen Autoren immer noch so gehandhabt.

Wichtig ist die Unterscheidung zwischen *ein- und mehratomigen Liganden*. Ein Beispiel liefern die Formeln  $[\text{MH}_2(\text{L})_n]$  und  $[\text{M}(\text{H}_2)\text{L}_n]$ . Der Komplex  $[\text{MH}_2(\text{L})_n]$  enthält zwei Hydrid-Liganden, die einatomig sind und daher ohne Klammer angegeben werden. Im Komplex  $[\text{M}(\text{H}_2)\text{L}_n]$  ist ein H<sub>2</sub>-Molekül am Metall koordiniert (siehe Kap. 4). Dihydrid-Komplexe des Typs  $[\text{MH}_2\text{L}_n]$  formulieren einige Autoren als  $[\text{M}(\text{H})_2\text{L}_n]$ . Hier sind aber die Klammern überflüssig, weil Hydrid ein einatomiger Ligand ist, ja sogar verwirrend, weil diese Formel mit der eines Diwasserstoff-Komplexes verwechselt werden kann.

## 1.24 Benennung von Komplexen

Das allgemeine Schema für die Benennung von Komplexen gemäss IUPAC-Empfehlungen lautet:

**Präfix - Liganden\* Zentralatom(e) (Ox. Zahl des Metalls oder Ladung des Komplexes)**

\* Ligandennamen in alphabetischer (alphanumerischer) Reihenfolge

Somit erfolgt die Benennung der Komplexe in der umgekehrten Reihenfolge als die Formulierung. Es werden zuerst die Liganden mit den passenden multiplikativen Präfixen (siehe unten) aufgelistet. Die alphabetische Reihenfolge der Liganden bezieht sich auf den Ligandennamen (ohne multiplikatives Präfix) (häufig verwendete Liganden sind am Ende des Kapitels aufgelistet).

Die Namen von neutralen und kationischen Liganden bleiben unverändert, während anionische Liganden die Endung –o erhalten. Dabei soll man beachten, dass frühere IUPAC-Empfehlungen für anionische Liganden mit id-Endung (z.B. Chlorid) vorsahen, diese durch die o-Endung zu ersetzen (z.B. Chloro). Diese Konvention wird weitgehend in der älteren Literatur befolgt und ist immer noch anzutreffen. In der neusten Empfehlung erhalten solche Liganden eine ido-Endung (z.B. Chlorido). Für anionische metallorganische Liganden wird der Substitutionsname (Endung –yl) verwendet ( $\text{CH}_3^- \rightarrow$  methyl,  $\text{C}_5\text{H}_5^- \rightarrow$  Cyclopentadienyl).

Im Anschluss an den Liganden wird das Metall erwähnt. Die Angabe der Oxidationszahl des Metalls (in Römischen Ziffern) oder der Ladung des Komplexes (in Arabischen Ziffern) in runden Klammern ist fakultativ, aber empfehlenswert.

Wenn der Komplex anionisch ist, erhält das Metall die Endung –at. Z.B: Chrom wird zu Chromat. Achtung: Eisen wird zu Ferrat!

Die Anzahl der Liganden wird durch die multiplikativen Präfixe di, tri, tetra, usw. angegeben. Im Fall von Mehrdeutigkeiten werden die Multiplikatoren bis, tris, tetrakis, usw. benutzt, wobei runde Klammern um den Namensteil gesetzt werden, auf den sich das Zahlpräfix bezieht. Aus historischen Gründen werden für  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}^+$  die Bezeichnungen Carbonyl, Aqua, Ammin und Nitrosyl verwendet.

*Beispiele:*

$\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	<i>cis</i> -Diammindichloridoplatin(II)
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_6][\text{BF}_4]_2$	Hexacarbonyleisen(2+)-bis(tetrafluoridoborat)
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Kalium-hexacyanidoferrat(III)
$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$	Chloridotris(triphenylphosphin)rhodium
$[\text{AuF}(\text{CF}_3)_3]^-$	Fluoridotris(trifluoromethanido)aurat(III)-Anion oder Fluorotris(trifluoromethyl)aurat(III)-Anion (veraltet aber weniger holprig)

## 1.25 Zusammenfassung und Ausblick

Wir sind jetzt in der Lage, einen Übergangsmetall-Komplex bezüglich Oxidationszustand und Elektronenkonfiguration des Metalls sowie Gesamtelektronenzahl (VE) im Komplex zu beschreiben. Dieser Schritt ist der allererste im Umgang mit Komplexen und die Grundlage für die Beschreibung der Bindung.

Das Elektroneutralitätsprinzip erklärt in einfacher Art und Weise die Änderung der Kovalenz mit dem Oxidationszustand und gibt Aufschluss auf Eigenschaften wie die Azidität der Aquakomplexe.

Wir sind zum ersten Mal  $\pi$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptor-Liganden begegnet und haben Ihre Funktion in der Stabilisierung von hohen bzw. niedrigen Oxidationszuständen des Metalls erkannt.

Wie am Anfang des Kapitels erwähnt, kann man Metall, Liganden und Symmetrie als Bestandteile eines Komplexes betrachten. Die Berücksichtigung der Symmetrie eines Komplexes vereinfacht die Beschreibung der koordinativen Bindung, wie die nächsten Kapitel zeigen.

In der KFT reicht ein qualitatives Verständnis der Symmetrie aus. Für die MO-LCAO-Theorie braucht man aber eine mathematisch formalisierte Beschreibung davon, die Gruppentheorie. Das nächste Kapitel behandelt die qualitativen Aspekte der Gruppentheorie und erste Aspekte derer mathematischen Behandlung, die in Kap. 4 vertieft wird.

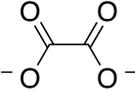
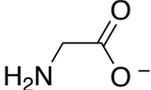
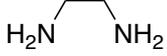
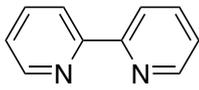
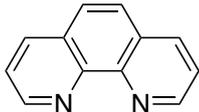
## Einfache einzählige Liganden

<i>Ligand</i>	<i>Donor</i>	<i>Name</i>	<i>Beispiel</i>
F <sup>-</sup>	F	Fluoro (Fluorido)	[CrF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
Cl <sup>-</sup>	Cl	Chloro (Chlorido)	[NiCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
O <sup>2-</sup>	O	Oxo (Oxido)	[MnO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
OH <sup>-</sup>	O	Hydroxo	[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
OH <sub>2</sub>	O	Aqua	[Mn(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
H <sup>-</sup>	H	Hydrido	[ReH <sub>9</sub> ] <sup>2-</sup>
NCS <sup>-</sup>	N	Thiocyanato	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (NCS)] <sup>2+</sup>
	S		[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (SCN)] <sup>2+</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	N	Nitro	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup>
	O	Nitrito	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (ONO)] <sup>2+</sup>
RS <sup>-</sup>	S	Alkyl/Arylthiolato	[FeSPh <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
CN <sup>-</sup>	C	Cyano	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
NH <sub>3</sub>	N	Amin	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>
PR <sub>3</sub>	P	Phosphin	[Pt(PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]
py	N	Pyridin	[Ni(py) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
CO	C	Carbonyl	[Mn(CO) <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>
RCN	N	Nitril	[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (NCMe)] <sup>2+</sup>
S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	S	Thioether	[PtCl <sub>2</sub> (S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]

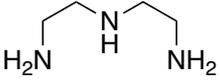
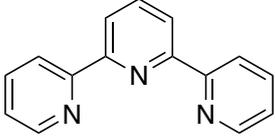
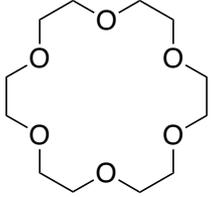
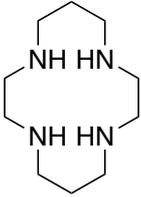
Weitere einzählige Liganden, die z.T. später besprochen werden, sind:

N <sup>3-</sup>	N	Nitrido
NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	N	Amido
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N	Azido
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	O	Nitrato
H <sub>2</sub>	H	Diwasserstoff
O <sub>2</sub>	O	Disauerstoff
N <sub>2</sub>	N	Distickstoff
NO	N	Nitrosyl
NS	N	Thionitrosyl
N <sub>2</sub> O	N	Distickstoffoxid

## Einfache zweizählige Liganden

<i>Ligand</i>	<i>Donor</i>	<i>Name</i>	<i>Beispiel</i>
	O,O'	acac	[Cr(acac) <sub>3</sub> ]
	O,O'	oxalato ox	[Fe(ox) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>
	N,O	glycinato gly	[Cu(gly) <sub>2</sub> ]
	N,N'	1,2-diaminoethane, ethylenediamin, en	[Co(en) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup>
	P,P'	1,2-bis(diphenylphos- phino)ethane, dppe	[Fe(CO)(dppe) <sub>2</sub> ]
	N,N'	2,2'-bipyridine, 2,2'- dipiridyl, bipy, bpy	[Mn(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>
	N,N'	1,10-phenanthroline, phen	[Ru(phen) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>

## Dreizählige und makrozyklische Liganden

	$N,N',N''$	Diethylenetriamin, dien	$[Co(dien)_2]^{3+}$
	$N,N',N''$	2,2':6',2''-terpyridine, tpy, terpy	$[Cr(tpy)_2]^{3+}$
	$O_6$	18-crown-6	$[K(18-crown-6)]^+$
	$N_4$	1,4,8,11-tetraaza- cyclotetradecan, cyclam	$[Ni(cyclam)]^{2+}$

## 2. Symmetrie und Gruppentheorie

*Inhalt:* Symmetrieelement – Symmetrieoperation – Punktsymmetrie – Kombination von Symmetrieelementen – Punktgruppen – Symmetrie der Orbitale – Basisfunktionen – Irreduzible Darstellungen – Charaktertafeln – Reduzible Darstellungen – Entartung – Mulliken-Symbole

### 2.1 Wieso Symmetrie?

Viele Übergangsmetallkomplexe besitzen eine hohe Symmetrie, was die Beschreibung der Metall-Ligand-Bindung vereinfacht. So enthält  $[\text{CoF}_6]^{2-}$  sechs identische Co–F-Bindungen. Wenn man die Symmetrie des Komplexes berücksichtigt, braucht man weniger Parameter, um die M–L-Bindungen zu beschreiben.

Bei Weitem spielt die Symmetrie nicht nur in der Bindung eine wichtige Rolle. Sie ist auch für die Stereochemie und für die NMR- und IR-Spektroskopien von zentraler Bedeutung. Deshalb ist es sinnvoll, die Symmetrie hier systematisch zu behandeln. Die folgenden Ausführungen basieren auf Kap. 3 vom Huheey.

### 2.2 Hauptkonzepte

Ein Objekt kann Symmetrieelemente besitzen, die bestimmte Symmetrieoperationen ermöglichen. Eine Symmetrieoperation überführt ein Molekül in einen Zustand, der vom ursprünglichen Zustand ununterscheidbar ist.

Es werden hier nur die sog. *Punktsymmetrie* behandelt. Diese beschreibt Symmetrieoperationen, in denen mindestens ein Punkt des Moleküls in Ruhe bleibt. In der *Translationssymmetrie* kann im Gegenteil ein Symmetrieelement das ganze Molekül verschieben, so wie es in Kristallen passiert.

Symmetrieoperationen kommen nicht *à la carte*, sondern in *Menüs*. Die Gegenwart von bestimmten Symmetrieelementen kann zu zusätzlichen Symmetrieelementen führen. Z.B. ist der Schnittpunkt zweier Spiegelebenen, die im  $90^\circ$ -Winkel zu einander stehen, eine  $C_2$ -Achse. Diese Menü nennt man *Punktgruppen* und bilden die Grundlage der Gruppentheorie.

Die Gruppentheorie gibt eine mathematische Beschreibung der Symmetrieeigenschaften und -operationen eines Objektes. Ein gängiger Begriff der Chemie ist "Orbitale der gleichen Symmetrie". Man wird hier verstehen, was dies eigentlich bedeutet.

Die Gruppentheorie fasst gesamte Symmetrieinformationen in sog. *Charaktertafeln* zusammen. Die Charaktertafel einer Punktgruppe fasst alle Symmetrieoperationen zusammen und besagt, wie viele und welche Verhaltensmodi eine Eigenschaft des Moleküls im Prinzip aufweist.

Aus didaktischen Gründen ist die Behandlung der Gruppentheorie nicht zusammenhängend. In diesem Kapitel werden die Charaktertafeln eingeführt, damit der Leser die Symmetrieeigenschaften der Orbitale erkennt. Dieses Wissen braucht man für die Kristallfeld-Theorie (Kapitel 3), damit die Äquivalenz (*Entartung*) von bestimmten *d*-Orbitalen erkennbar wird.

Weitere mathematische Aspekte der Gruppentheorie werden im Kapitel 4 über MO-LCAO eingeführt. Die Gruppentheorie spielt in der MO-LCAO-Theorie eine zentrale Rolle. Hier wird sie dafür verwendet, um Symmetrie-angepasste, delokalisierte Ligandenorbitale zu bilden, die in einer zweiten Stufe mit den Metallorbitalen kombiniert werden.

Für die Diskussion der Elektronenspektren (Kapitel 5) ist die Gruppentheorie ebenfalls unerlässlich. Anwendungen in anderen Spektroskopien sind nicht Bestandteil dieses Skriptes.

## 2.3 Symmetrieelemente und Symmetrieoperationen

Eine **Symmetrieoperation** (SO) überführt ein Molekül durch eine

- Drehung um eine Achse,
- Inversion an einem Punkt oder
- Spiegelung an einer Ebene (dem **Symmetrieelement**)

in eine Lage, die von der ursprünglichen Lage ununterscheidbar ist.

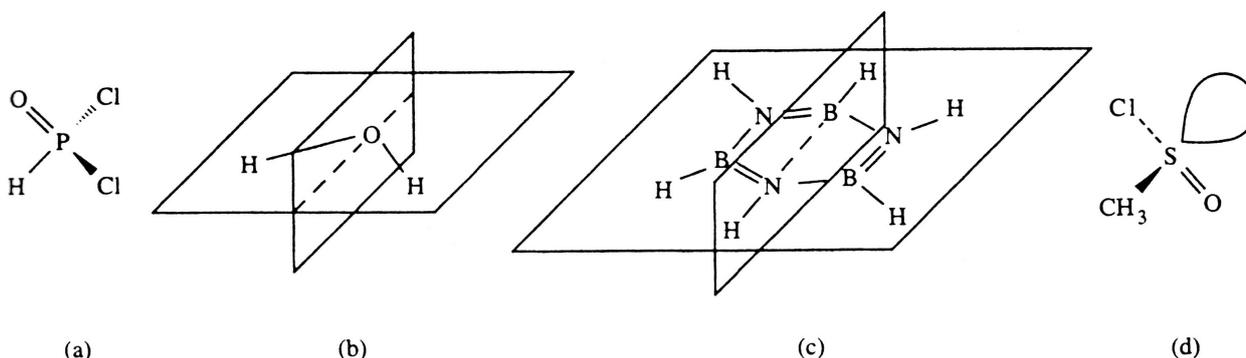
Wenn es in dem Molekül einen Punkt gibt, der bei allen Symmetrieoperationen räumlich unverändert (d. h. in Ruhe) bleibt, dann spricht man von **Punktsymmetrie**.

In der Folge sind Symmetrieelemente und Symmetrieoperationen beschrieben.

### Spiegelebene $\sigma$

Die Spiegelung spiegelt einen Gegenstand an einer Spiegelebene  $\sigma$ .

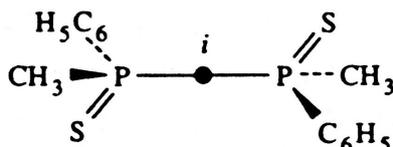
Für  $\text{HP(O)Cl}_2$  (a) ist die Ebene der Zeichnung die Spiegelebene. Das Wasser-Molekül besitzt zwei Spiegelebenen. Man wird später sehen, dass diese voneinander unabhängig sind (d.h. es gibt keine Symmetrieoperationen, die sie untereinander austauschen). Borazin ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ , c) enthält zwei Gruppen von Spiegelebenen,  $\sigma_h$  ( $h$  = horizontal) und  $\sigma_v$  ( $v$  = vertikal). Die horizontale Spiegelebene  $\sigma_h$  ist die Ebene des Moleküls, die drei vertikale Spiegelebenen  $\sigma_v$  stehen senkrecht dazu und werden durch eine Drehachse (siehe später) ineinander überführt.



Das  $\text{Me(Cl)SO}$ -Molekül (d) enthält keine Spiegelebene (und erfüllt somit die Bedingung für Chiralität, siehe unten).

### Inversionszentrum $i$

Das Inversionszentrum ist ein Punkt, an dem einen Gegenstand invertiert werden kann, wie im 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyldiphosphindisulfid:

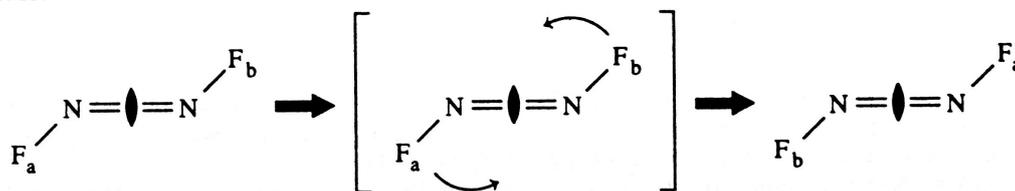


Man sieht schon an diesem Beispiel, dass die Symmetrie von der Konformation der Moleküle abhängen kann: Wenn eine  $\text{P(S)(Me)Ph}$ -Einheit um  $180^\circ$  um die  $\text{P-P}$ -Bindung gedreht wird, besitzt das Molekül in der neuen Konformation eine Spiegelebene.

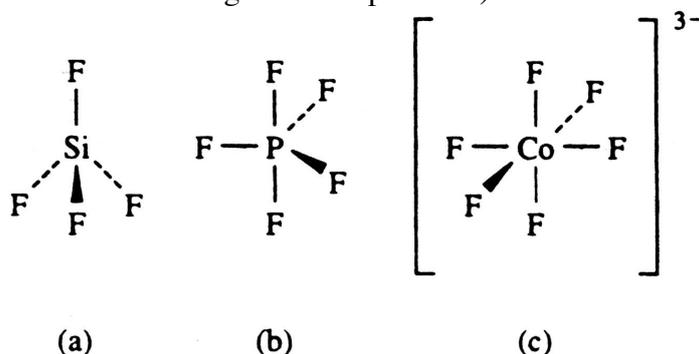
Man wird unten sehen, dass das Inversionszentrum den gleichen Effekt hat wie die  $S_2$ -Drehspiegelachse.

### *n*-zählige Drehachsen $C_n$

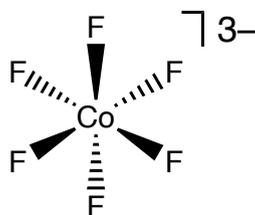
Eine *n*-zählige Drehachse  $C_n$  bewirkt die Drehung des Moleküls um einen Winkel von  $360^\circ/n$  ( $n = 2 - 6$ ). Bestimmte Moleküle enthalten nur eine Drehachse, wie z.B. die  $C_2$ -Achse in Distickstoffdifluorid ( $N_2F_2$ ), die als Linse gekennzeichnet werden kann. Die  $C_2$ -Achse steht senkrecht zur Ebene des Moleküls:



Viele Moleküle enthalten mehrere Drehachsen. So besitzt  $SiF_4$  vier gleichwertige (äquivalente)  $C_3$ -Achsen (und noch einige  $C_2$ -Achsen, siehe unten).  $PF_5$  kombiniert eine  $C_3$ -Achse mit drei  $C_2$ -Achsen, die senkrecht dazu stehen.  $[CoF_6]^{3-}$  enthält  $C_4$ -,  $C_3$ - und sogar  $C_2$ -Achsen! (Die Kombination verschiedener Drehachsen wird weiter unten eingehend besprochen.)



Die  $C_4$ -Achse von  $[CoF_6]^{3-}$  ist einfach ersichtlich. Um die  $C_3$ -Achse (eine von vier!) zu erkennen, ist es hilfreich, den Komplex aus einer anderen Perspektive zu betrachten:



Um alle Symmetrieelemente zu erkennen, soll man sich daran gewöhnen, "Moleküle im Kopf zu drehen".

### Identität $E$

Die Identität ( $E$ ) transformiert jeden Gegenstand in sich selbst. Man kann sich fragen, wozu eine solche triviale Symmetrieelemente notwendig sei. Die Antwort liegt im mathematischen Formalismus, der als Grundlage der Gruppentheorie dient. In der Tat führt die wiederholte Anwendung einer bestimmten Symmetrieelemente immer zur Identität:

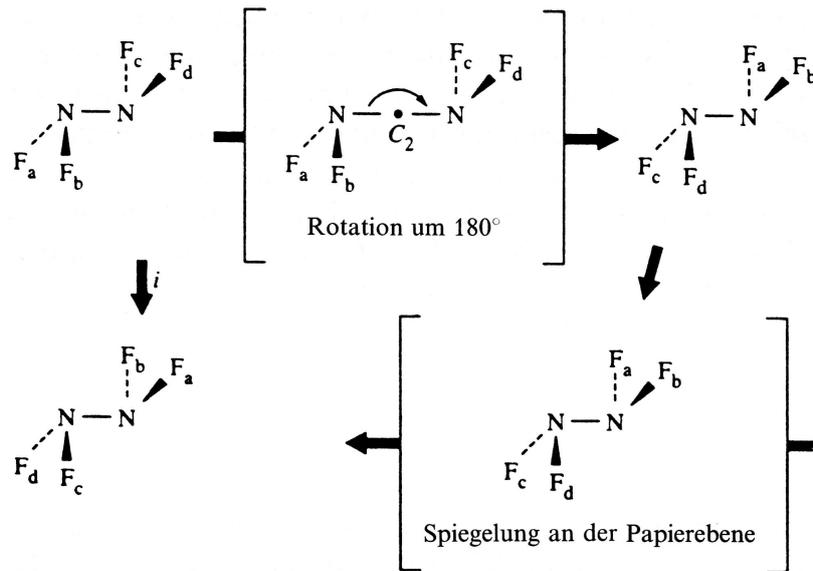
$$E = C_2 \times C_2 \quad (E = C_2^2) \qquad E = C_3 \times C_3 \times C_3 \quad (E = C_3^3)$$

Selbstverständlich besitzt jedes Objekt die Identität  $E$  als Symmetrieelement.

### Drehspeigelachse $S_n$

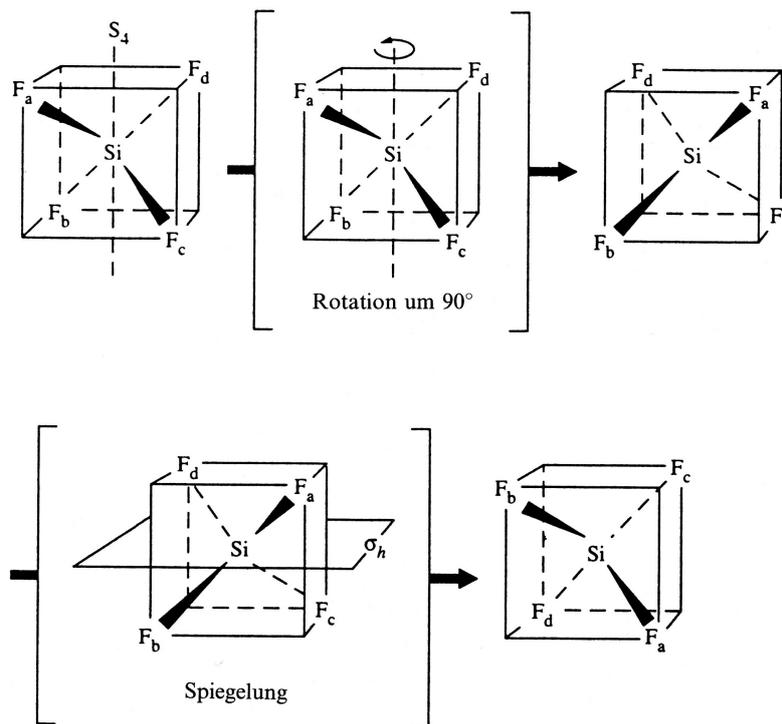
Eine  $S_n$ -Drehspeigelachse bewirkt eine Drehung um  $360^\circ/n$  gefolgt von einer Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Drehachse.

Das  $N_2F_4$ -Molekül enthält eine  $S_2$ -Drehspiegelachse. Folgende Darstellung zeigt, dass  $S_2$  die gleiche Wirkung hat wie das Inversionszentrum  $i$ :



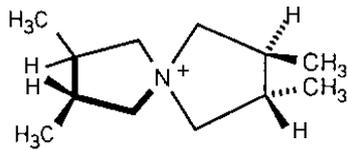
Ähnlicherweise sind auch  $S_1$  und  $\sigma$  äquivalent, weil eine Drehung um  $360^\circ$  gefolgt von einer Spiegelung dasselbe bewirkt wie die einfache Spiegelung  $\sigma$ .

Das  $Si_2F_4$ -Molekül enthält eine  $S_4$ -Drehspiegelachse:



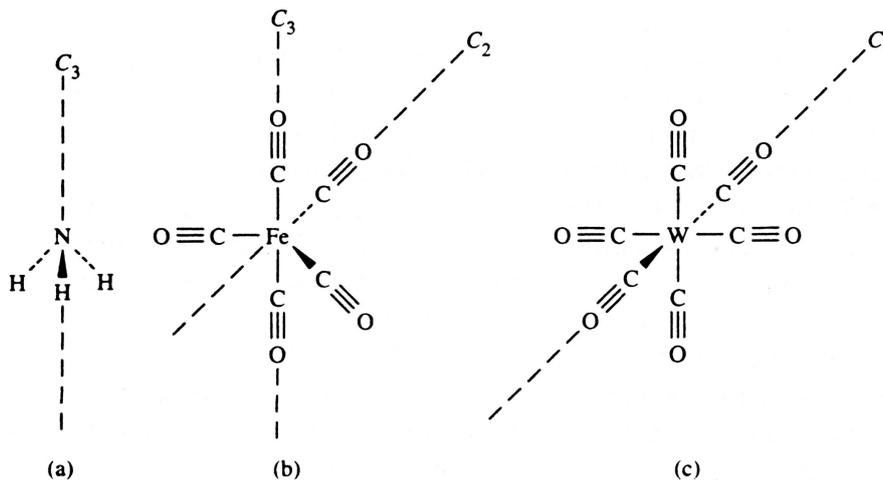
Die  $S_n$ -Drehspiegelung erlaubt auch eine Definition der Chiralität, die auf Symmetrie basiert: Die Aussage, dass ein chirales Molekül **keine Drehspiegelachse** hat, ist gleichwertig mit der klassischen Definition, die lautet, dass Chiralität vorliegt, wenn ein Molekül mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden kann.

Die Abwesenheit einer Spiegelebene ist dagegen kein ausreichendes Kriterium, da ein chirales Molekül durchaus eine Drehspiegelachse haben kann. So hat folgendes Ammonium-Ion keine Spiegelebene, ist aber trotzdem achiral, weil eine  $S_4$ -Achse vorliegt. Sie verläuft durch das zentrale Stickstoffatom und die Mittelpunkte der Bindungen zwischen den tertiären C-Atomen:



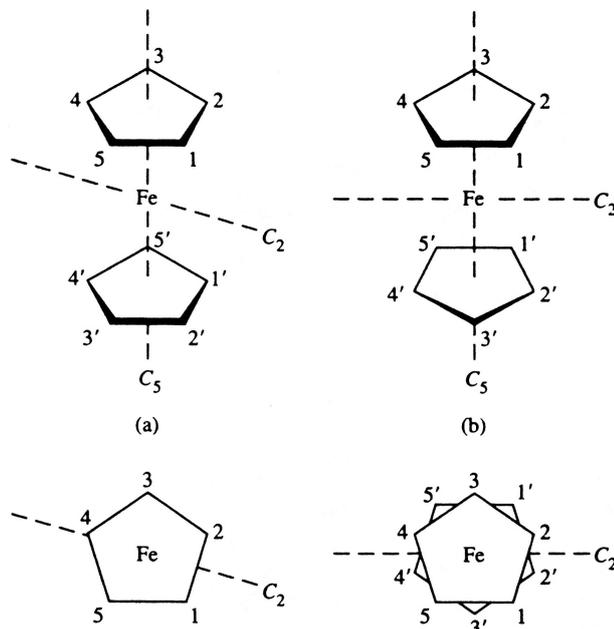
Man kann prüfen, dass das Ion achiral ist, in dem man sein Spiegelbild zeichnet. Durch eine  $90^\circ$ -Drehung um die  $S_4$ -Achse, bringt man das Spiegelbild in Deckung mit dem ursprünglichen Molekül.

## 2.4 Kombinationen verschiedener $C_n$ -Drehachsen



Wie schon erwähnt, können Moleküle nur eine oder mehrere Drehachsen enthalten. So enthält  $\text{NH}_3$  (a) eine einzige  $C_3$ -Achse. Wenn mehrere Drehachsen vorliegen, sind nur bestimmte Kombinationen und geometrische Verhältnisse möglich. In  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  (b) bedingt das Vorliegen einer  $C_2$ -Achse senkrecht zur  $C_3$ -Achse, dass zwei weitere  $C_2$ -Achsen in  $120^\circ$ -Winkeln (und ebenfalls senkrecht zur  $C_3$ ) existieren – sonst wäre die  $C_3$ -Achse keine solche! Auf ähnliche Art wiederholt eine  $C_3$ -Achse, die durch drei fazial-angeordnete CO-Liganden verläuft, die eingezeichnete  $C_4$ -Achse im  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  (c). Deshalb gibt es insgesamt drei  $C_4$ -Drehachsen.

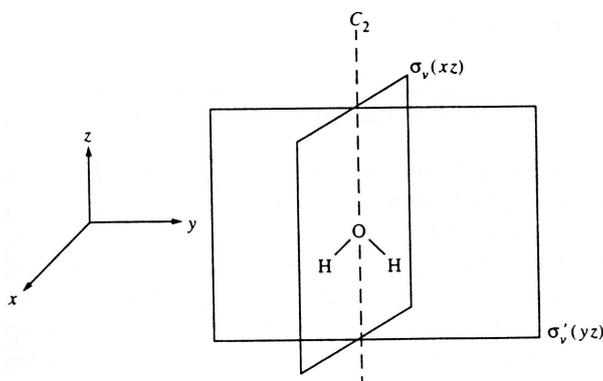
Ferrocen ist ein weiteres Beispiel der Kombination verschiedener Drehachsen – und des Effektes der Konformation auf die Symmetrie. In beiden Konformationen (ekliptisch / gestaffelt) hat Ferrocen eine  $C_5$ - und fünf  $C_2$ -Achsen, die senkrecht dazu stehen. Allerdings hängt die Ausrichtung der  $C_2$ -Achsen von der Konformation ab:



## 2.5 Punktgruppen (nach Schönflies) – $C_{2v}$ als Beispiel

Wie schon besprochen, kommen Symmetrieelemente nicht in beliebigen Kombinationen vor. Das Vorliegen einiger Symmetrieelemente (SE) bedingt die Anwesenheit anderer SE.

Man nehme das  $H_2O$ -Molekül als Beispiel: Wasser besitzt zwei zueinander senkrechte Spiegelebenen. Folge dieser Kombination ist, dass die Schnittgerade eine  $C_2$ -Achse ist:



Dazu besitzt Wasser – wie alle anderen Objekte auch – die Identität.

Somit hat das Wasser-Molekül folgende Symmetrieelemente:



Diese Symmetrieelemente „gehören zusammen“ und definieren die  $C_{2v}$  **Punktgruppe**.

Das obere Beispiel zeigt auch einige Formalismen der Gruppentheorie.

Das Koordinatensystem wird so definiert, dass die Richtung der Drehachse mit der höchsten Zähligkeit (hier  $C_2$ ) als  $z$ -Achse gewählt wird. Für planare Moleküle (wie Wasser) ist die  $x$ -Achse senkrecht zur Molekülebene. Durch diese Konventionen wird das Koordinatensystem eindeutig bestimmt.

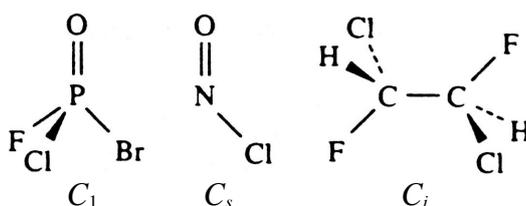
Spiegelebenen, die  $C_n$ -Achsen enthalten, nennt man *vertikal*. Sie werden als  $\sigma_v$  gekennzeichnet. Wenn die  $C_n$ -Achse senkrecht zur Spiegelebene steht, spricht man von *horizontalen* Spiegelebenen ( $\sigma_h$ ). Beide Spiegelebenen im  $H_2O$ -Molekül sind  $\sigma_v$ , sie werden anders bezeichnet ( $\sigma_v$  und  $\sigma_v'$ ), weil die  $C_{2v}$ -Punktgruppe keine Symmetrieelemente besitzt, die sie ineinander überführt (die  $C_2$ -Achse überführt jede Spiegelebene in sich selbst).

In der Folge werden die wichtigsten Punktgruppen vorgestellt.

## 2.6 Punktgruppen geringer Symmetrie: $C_1$ , $C_s$ , $C_i$

Diese Punktgruppen haben kaum Bedeutung für die Koordinationschemie, sind aber nützlich als erste Übung in der Erkennung von Symmetrieelementen.

Ein Molekül, dessen einziges Symmetrieelement die Identität  $E$  ist, gehört der  $C_1$ -Punktgruppe an:

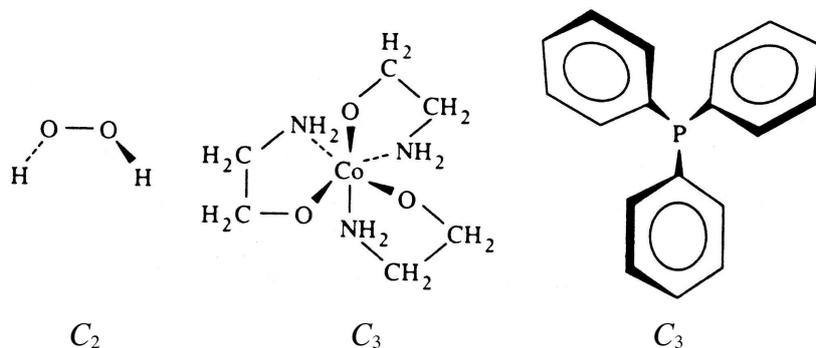


Gewinkelte dreiatomige Moleküle sind planar, und die Ebene des Moleküls ist eine Spiegelebene. Wenn kein weiteres Symmetrieelement vorliegt außer  $E$  und  $\sigma$ , ist die Punktgruppe  $C_s$ . Wenn das einzige Symmetrieelement (außer  $E$ ) das Inversionszentrum  $i$  ist, spricht man von  $C_i$ , wie für 1,2-Dichloro-1,2-difluoroethan (in der angegebenen Konformation).

## 2.7 Punktgruppen mit einer $n$ -zähligen Drehachse $C_n$

$C_n$

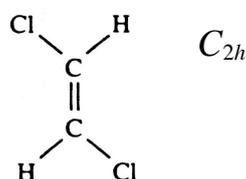
Wenn nur eine Drehachse vorliegt, spricht man von  $C_n$ -Punktgruppen. Beispiele von solchen Molekülen sind:



Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) hat eine gestaffelte Konfiguration und somit verläuft eine  $C_2$ -Achse senkrecht zur O–O-Bindung und in der Zeichnungsebene. Üblicherweise bezeichnet man den Cobalt-Komplex in der Mitte als oktaedrisch, man sollte aber *pseudo*-oktaedrisch sagen, weil die oktaedrische Symmetrie durch die unterschiedlichen Donoratomen erniedrigt wird. Triphenylphosphin ist ein weiteres Beispiel des Effektes der Konformation auf die Symmetrie eines Moleküls: Die Phenylringe sind gestaffelt wie die Blätter eines Propellers.

$C_{nh}$

Wenn zusätzlich zur  $C_n$ -Achse das Molekül eine horizontale Spiegelebene  $\sigma_h$  besitzt, liegt eine  $C_{nh}$ -Punktgruppe vor. Horizontale Spiegelebene  $\sigma_h$  heisst, dass die  $C_n$ -Drehachse senkrecht zur Spiegelebene steht. So gehört *trans*-Dichloroethen der  $C_{2h}$ -Punktgruppe an:

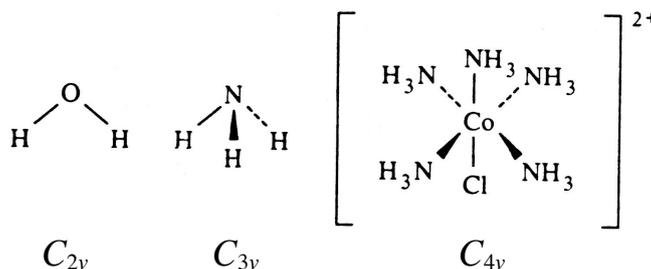


Man beachte, dass die Kombination  $C_2 \perp \sigma_v$  einen Inversionspunkt am Schnittpunkt der beiden Symmetrieelemente erzeugt (dem Mittelpunkt der C=C-Bindung). Dies gilt für alle geradzählige Drehachsen, die senkrecht zu einer Spiegelebene stehen.

$C_{nv}$

Es ist auch eine andere Kombination von Drehachsen und Spiegelebenen möglich. Anstatt senkrecht zur Spiegelebene kann eine  $C_n$ -Achse in der Ebene verlaufen. Solche Punktgruppen nennt man  $C_{nv}$ .

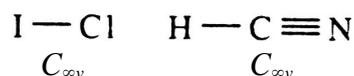
Die  $C_{nv}$ -Punktgruppen enthalten  $n$  vertikale Spiegelebenen ( $n \sigma_v$ ), die sich in die  $C_n$ -Achse schneiden (als Erinnerung: vertikale Spiegelebenen ( $\sigma_v$ ) sind solche, die eine  $C_n$ -Drehachse enthalten):



Die  $C_{2v}$ -Punktgruppe vom  $H_2O$ -Molekül wurde in 2.5 besprochen. Die  $C_{3v}$ -Punktgruppe von Ammoniak kombiniert eine  $C_3$ -Achse mit drei vertikalen Spiegelebenen  $\sigma_v$ . Im *pseudo*-oktaedrischen Komplex  $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$  ( $C_4$ ) gibt es zwei Sätze von Spiegelebenen,  $\sigma_v$  (durch die Liganden) und  $\sigma_v'$  (zwischen den Liganden). Ein  $\sigma_v$  ist nicht äquivalent zu  $\sigma_v'$ , weil es keine Symmetrieeoperation gibt, die diese Spiegelebenen ineinander überführt.

Man beachte, dass der Winkel zwischen den  $\sigma_v$ -Spiegelebenen von der Zähligkeit der Drehachse abhängt ( $C_2$ ,  $90^\circ$ ;  $C_3$ ,  $60^\circ$ ;  $C_4$ ,  $45^\circ$ ). Des Weiteren enthält keine  $C_{nv}$ -Punktgruppe das Inversionszentrum. In  $C_{2v}$  und  $C_{4v}$  gibt es zwar  $C_{2n}$ -Achsen, die liegen aber parallel – nicht senkrecht – zur Spiegelebenen (siehe oben)!

Ein Spezialfall sind lineare Moleküle ohne Inversionszentrum  $i$ . Alle solche Moleküle können um einen beliebigen Winkel um die Achse des Moleküls gedreht werden. Eine solche "Symmetrieachse" nennt man  $C_\infty$ . Es ist ersichtlich, dass unendlich viele  $\sigma_v$ -Spiegelebenen mit der  $C_\infty$ -Drehachse kombiniert sind. Die Punktgruppe nennt man  $C_{\infty v}$ :

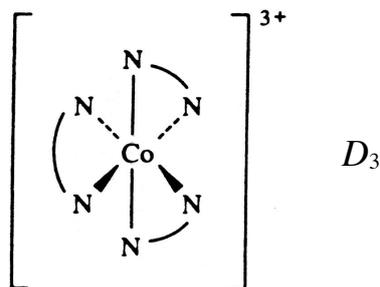


## 2.8 Diedergruppen $D_n$

Die Diedergruppen kombinieren eine Hauptdrehachse mit einer variablen Zahl von  $C_2$ -Achsen, die dazu senkrecht stehen. Der Winkel zwischen den  $C_2$ -Achsen hängt von der Zähligkeit der Hauptachse ab. Wie für die  $C_n$ -Gruppen können Spiegelebenen (entweder  $\sigma_h$  oder  $\sigma_v$ ) hinzukommen.

$D_n$

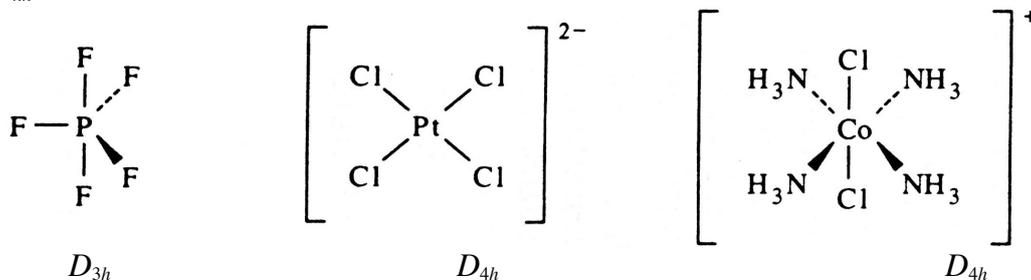
Wenn  $n$   $C_2$ -Drehachsen senkrecht zu einer einzigen Hauptdrehachse  $C_n$  stehen, liegt eine  $D_n$ -Punktgruppe vor:



Der Komplex  $[Co(N-N)_3]^{3+}$  ist eigentlich *pseudo*-oktaedrisch, seine Symmetrie wird aber durch die Chelatringe der zweizähligen Liganden erniedrigt.

$D_{nh}$

Wenn zusätzlich zur  $(C_n + n C_2)$ -Kombination eine horizontale Spiegelebene  $\sigma_h$  vorhanden ist, hat man mit  $D_{nh}$  zu tun:



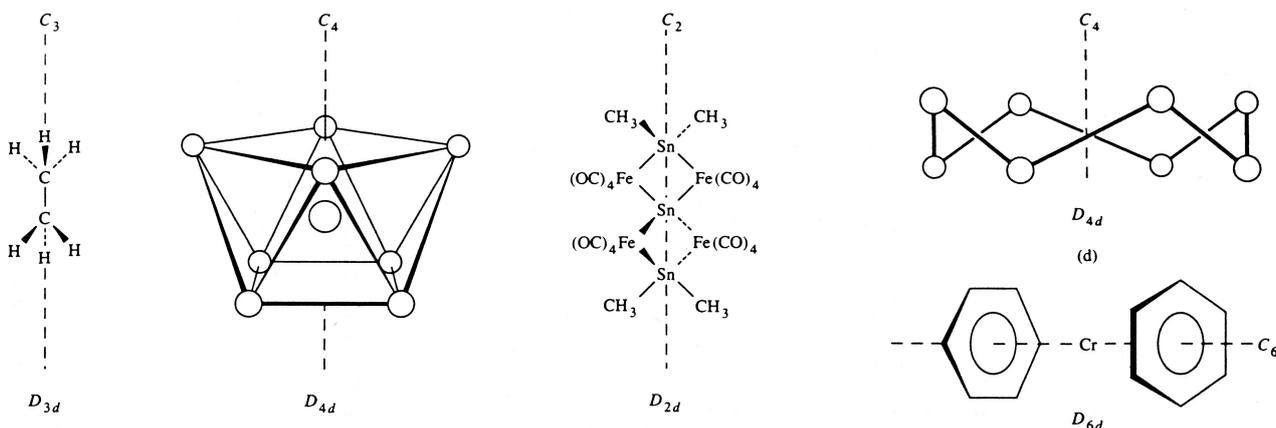
Es fällt auf, dass nicht nur eine  $\sigma_h$  Spiegelebene vorhanden ist, sondern auch mehrere vertikale Spiegelebenen  $\sigma_v$ . Für  $D_{3h}$  bedingt die  $C_3$ -Achse drei äquivalente  $\sigma_v$ . Die  $C_2$ -Achsen liegen auf den  $\sigma_v$ -Spiegelebenen und verlaufen durch die äquatorialen Liganden. Es ist wichtig, all diese Symmetrieelemente zu erkennen und zeichnen zu können!

In  $D_{4h}$  gibt es (wie in  $C_{4v}$ ) zwei Sätze von Spiegelebenen,  $\sigma_v$  (durch die Liganden) und  $\sigma_v'$  (zwischen den Liganden). Die zwei Sätze sind nicht äquivalent, weil es keine Symmetrieoperation gibt, die sie ineinander transformiert. Auch hier liegen die  $C_2$ -Achsen auf den  $\sigma_v$ - und  $\sigma_v'$ -Spiegelebenen, aber nur zwei davon ( $C_2$ ) verlaufen durch die Liganden, die zwei  $C_2'$  schneiden den Winkel zwischen den Liganden (jeweils  $45^\circ$ ). Man wird weiter unten sehen, dass alle Symmetrieelemente einer bestimmten Punktgruppe tabellarisch erfasst werden, was ihre Erkennung wesentlich vereinfacht.

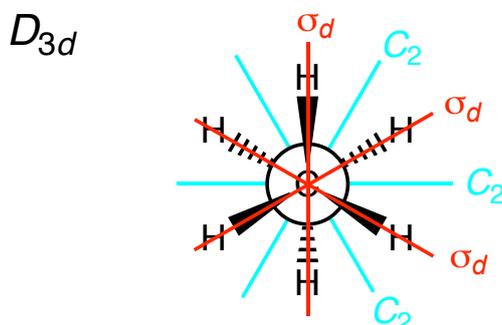
In den  $D_{nh}$ -Punktgruppen erkennt man die Beziehung zwischen relativer Ausrichtung der Spiegelebenen und  $C_2$ -Achsen und dem Vorliegen des Inversionszentrums. In  $D_{3h}$  steht keine  $C_2$ -Achse senkrecht zu einer  $\sigma_v$ . (Man zeichne diese Symmetrieelemente in der äquatorialen Ebene des Komplexes!) Daher ist die Punktgruppe nicht zentrosymmetrisch (= das Inversionszentrum liegt nicht vor). In  $D_{4h}$  hingegen stehen die  $C_2$ -Achsen senkrecht zu den Spiegelebenen, und der Schnittpunkt ist das Inversionszentrum.

### $D_{nd}$

Wie in  $D_{nh}$  besitzen die  $D_{nd}$ -Punktgruppen Spiegelebenen, die die Hauptdrehachse enthalten. Diese nennt man aber nicht  $\sigma_v$ , sondern *diagonale* Spiegelebenen ( $\sigma_d$ ), weil die  $C_2$ -Dreachsen *zwischen* zwei  $\sigma_d$  verlaufen und den Winkel zwischen den  $\sigma_d$  halbieren. Einige Moleküle mit  $D_{nd}$ -Symmetrie sind auf der nächsten Seite gezeigt.



Die Kombination (Hauptdrehachse  $C_n$ ) + ( $n C_2$ ) + ( $n \sigma_d$ ) in der  $D_{nd}$ -Punktgruppen führt zu komplexen Mustern, die anhand des gestaffelten Ethan-Moleküls ( $D_{3d}$ ) eingehend besprochen werden. Am einfachsten erkennt man alle Symmetrieelemente, wenn man das  $C_2H_6$ -Molekül entlang der  $C_3$ -Hauptdrehachse betrachtet:



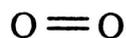
Die drei  $C_2$ -Dreachsen verlaufen durch die Mitte der C-C-Bindung und halbieren die H-C-C-H-Diederwinkel. Die Spiegelebenen sind *diagonal* ( $\sigma_d$ ), weil sie jeweils den Winkel zwischen zwei  $C_2$ -Achsen halbieren.

Man kann sehen, dass jede  $C_2$ -Achse senkrecht zu einer  $\sigma_d$ -Spiegelebene steht. Demzufolge ist die  $D_{3d}$ -Punktgruppe zentrosymmetrisch. Dies trifft für  $D_{4d}$  nicht zu (siehe unten)!

Es ist lehrreich, die Symmetrieelemente im  $D_{4d}$ -Beispiel zu suchen. Die vier  $\sigma_d$ -Spiegelebenen verlaufen durch das Zentralatom und durch zwei entgegengesetzte Atome, die in der gleichen Fläche liegen. Die  $C_2$ -Achsen verlaufen durch das Zentralatom und durch die Mitte von gegenüberliegenden Bindungen, die die untere und obere Fläche verbinden.

$D_{\infty h}$

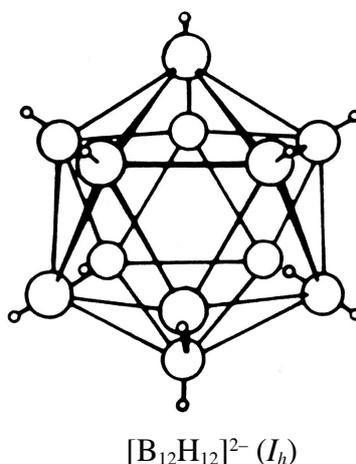
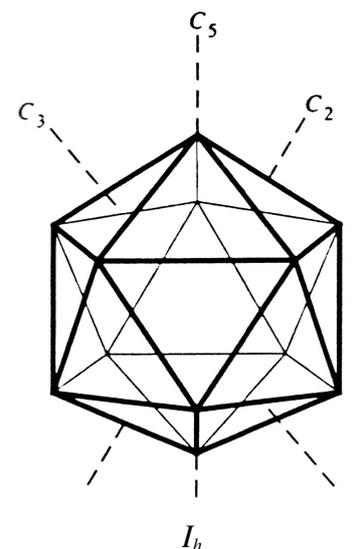
Lineare zentrosymmetrische Moleküle besitzen eine  $C_\infty$ -Hauptdrehachse und unendlich viele  $C_2$ -Achsen, die senkrecht dazu stehen:



Für die Komplexe der meisten Elemente spielt diese Punktgruppe keine Rolle.

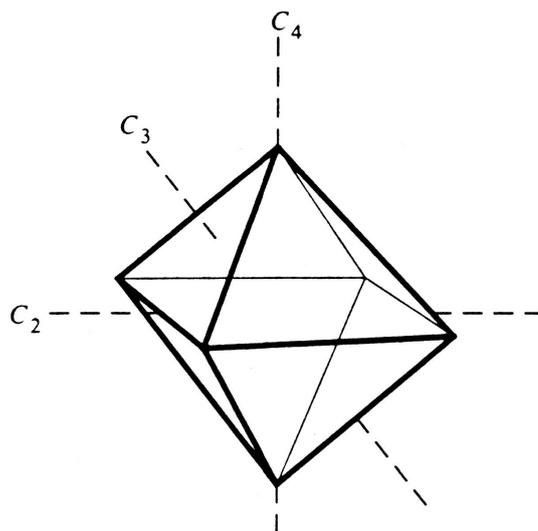
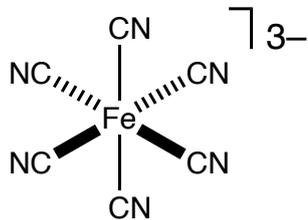
## 2.9 Punktgruppen sehr hoher Symmetrie

Diese Punktgruppen kombinieren mehrere Drehachsen  $C_n$  mit  $n > 2$ . Zwei davon ( $O_h$  und  $T_d$ ) spielen eine sehr wichtige Rolle in der Koordinationschemie, weil oktaedrische bzw. tetraedrische Komplexe diese Symmetrie besitzen. Dagegen spielt die ikosaedrische Punktgruppe ( $I_h$ ) nur für einige Borane eine Rolle und wird hier nicht besprochen.



Die oktaedrische Punktgruppe  $O_h$

Ein oktaedrischer Komplex wie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  wird meistens anhand der Metall-Ligand-Bindungen dargestellt. Die Symmetrie seiner Koordinationseinheit ist aber die des Oktaeders (rechts):



Symmetrieelemente der  $O_h$ -Punktgruppe:  $3 C_4, 4 C_3, 6 C_2, 3 S_4, 4 S_6, 3 \sigma_h, 6 \sigma_d, i$

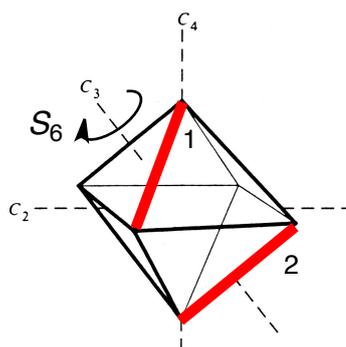
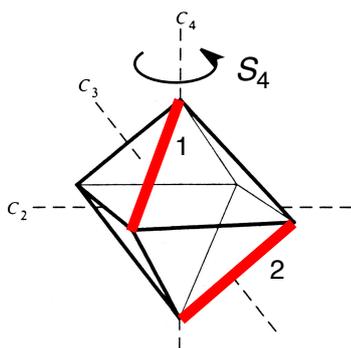
Die  $O_h$ -Punktgruppe kombiniert drei  $C_4$ -, vier  $C_3$ - und sechs  $C_2$ -Drehachsen. Daraus entstehen weitere Symmetrieelemente (siehe unten).

Die drei  $C_4$ -Achsen verbinden gegenüberliegende Eckpunkte (Liganden) und stehen senkrecht zu einander. Sie definieren das kartesische Koordinatensystem der Punktgruppe.

Die  $C_3$ -Achsen verbinden paarweise gegenüberliegende dreieckige Seitenflächen des Oktaeders. Da sie einen Winkel mit den  $C_4$ -Achsen bilden, sind sie insgesamt vier und werden durch diese ineinander überführt.

Die  $C_2$ -Achsen verbinden paarweise gegenüberliegende Kanten. Da ein Oktaeder zwölf Kanten besitzt, sind die  $C_2$ -Achsen insgesamt sechs.

Die Ausrichtungen der  $S_4$ - (Drehung um  $90^\circ$  + Spiegelung) und  $S_6$ -Achsen (Drehung um  $60^\circ$  + Spiegelung) sind unten dargestellt, zusammen mit ihrem Effekt auf eine Kante des Oktaeders. Diese ist als rotes Segment *vor* (1) und *nach* (2) der jeweiligen Drehspiegelung gezeichnet:



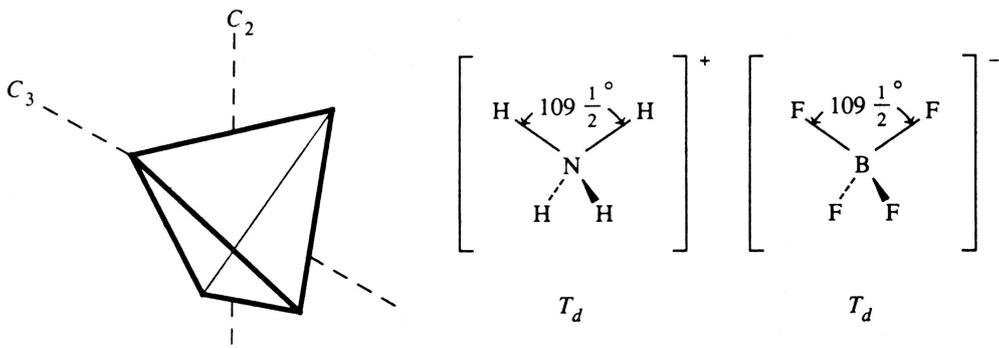
Die drei horizontalen Spiegelebenen ( $\sigma_h$ ) enthalten jeweils vier Kanten und sind einfach erkennbar.

Die diagonalen Spiegelebenen ( $\sigma_d$ ) verlaufen durch zwei gegenüberliegende Eckpunkte und halbieren paarweise gegenüberliegende Kanten. Da das Oktaeder zwölf Kanten besitzt, sind die  $\sigma_d$  insgesamt sechs.

Das Metall liegt auf einem Inversionszentrum. Somit ist die  $O_h$ -Punktgruppe zentrosymmetrisch.

#### Die tetraedrische Punktgruppe $T_d$

Wie für oktaedrische Komplexe werden tetraedrisch Moleküle üblicherweise anhand des Bindungsschema dargestellt. Ihre Symmetrie lässt sich aber am besten anhand eines Tetraeders erkennen:

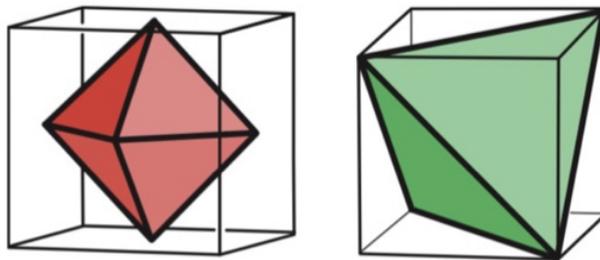


Symmetrieelemente der  $T_d$ -Punktgruppe:  $4 C_3, 3 C_2, 3 S_4, 6 \sigma_d$

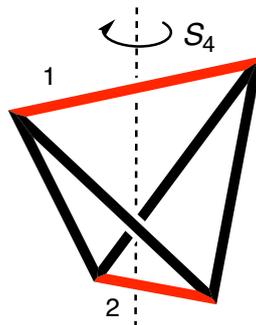
Es fällt auf, dass die  $T_d$ -Punktgruppe einige Symmetrieelemente der  $O_h$ -Punktgruppe behält, nämlich die Anzahl und Anordnung der  $C_3$ -Drehachsen. Diese verlaufen durch einen Eckpunkt und die gegenüberliegende Seitenfläche des Tetraeders. Da ein Tetraeder (= "vier Seiten" auf Altgriechisch) eben vier dreieckige Seitenflächen besitzt, sind die  $C_3$ -Drehachsen insgesamt vier.

In  $T_d$  sind die  $C_4$ -Achsen der  $O_h$ -Punktgruppe zu  $C_2$  degradiert worden. Sie halbieren gegenüberliegende Kanten. Da im Tetraeder sechs Kanten vorliegen, sind die  $C_2$ -Drehachsen insgesamt drei.

Die  $S_4$ -Spiegeldrehachsen verraten die Verwandtschaft von Tetraeder und Oktaeder mit dem Würfel. Wenn man die Mittelpunkte der sechs Flächen eines Würfels verbindet erhält man ein Oktaeder. Das Tetraeder entsteht, wenn man vier der acht Eckpunkte des Würfels alternierend verbindet:



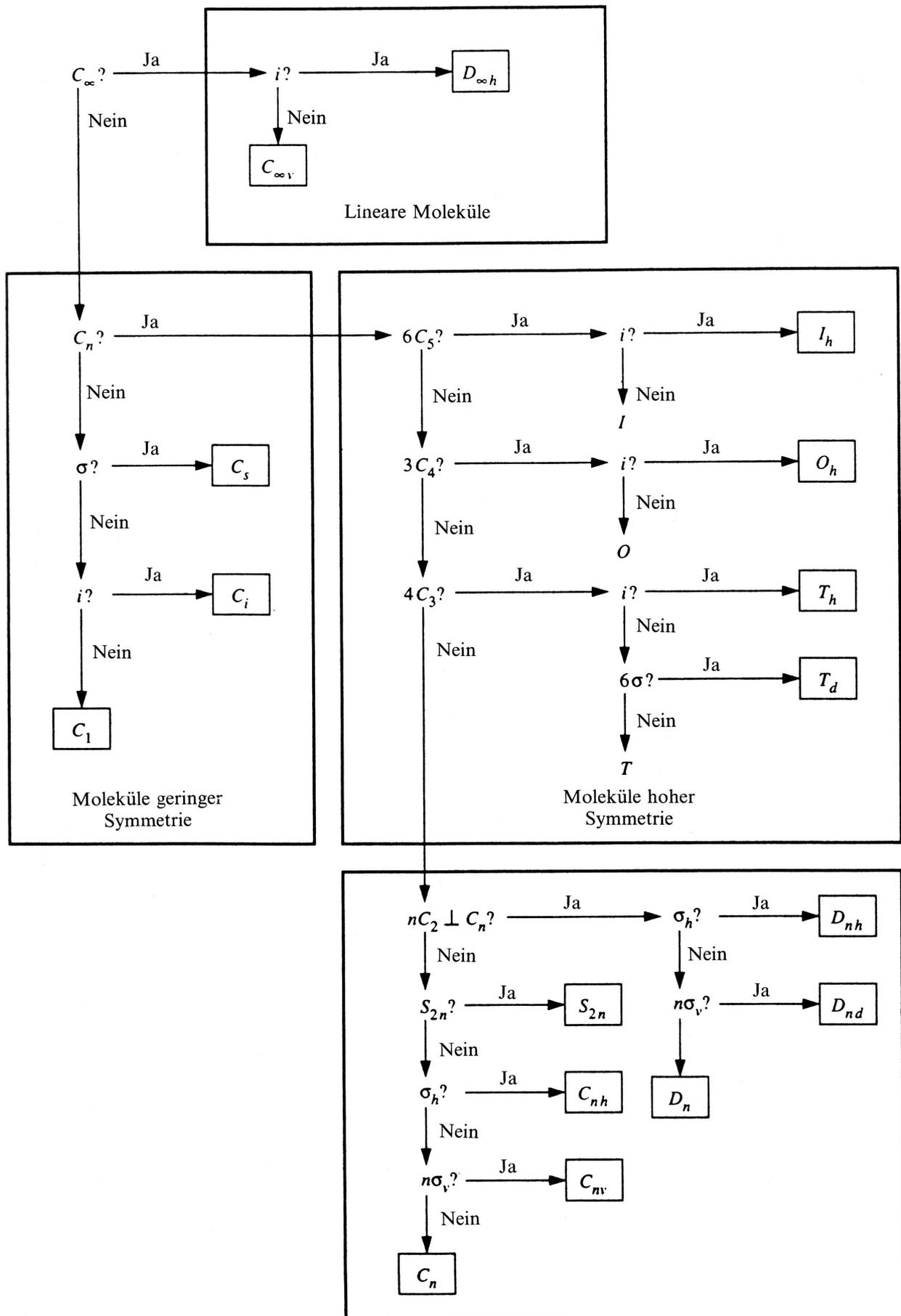
Wie man oben sieht, die Ausrichtung der  $C_4$ -Drehachsen im Oktaeder ist die gleiche wie die der  $C_2$ - und  $S_4$ -Achsen im Tetraeder. Die Ausrichtungen und Effekte der  $S_4$ -Drehung in  $T_d$  sind hier unter dargestellt. Das rote Segment ist *vor* (1) und *nach* (2) der jeweiligen Drehspiegelung gezeichnet:



Die  $\sigma_d$ -Spiegelebenen enthalten jeweils eine Kante (deshalb gibt es sechs davon) und halbieren die zweiten Seiten, die sich in dieser Kante schneiden.

## 2.10 Ermittlung der Punktgruppe eines Moleküls

Obwohl nicht erforderlich, kann ein Fließschema bei der Bestimmung der Punktgruppe helfen:



Die Logik ist immer die gleiche: Es wird zuerst analysiert, ob und welche Drehachsen vorliegen. In der Koordinationschemie kommen nur einige wenige Punktgruppen häufig vor.

Man sollte auch beachten, dass Symmetrie eine Abstraktion ist. Man kann also bestimmte Elemente des Moleküls vernachlässigen, was meistens zu einer höheren Symmetrie führt. Ein typisches Beispiel sind Trischelat-Komplexe wie  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ . Mit den Chelatringen ist seine Symmetrie  $D_3$ . Wenn man die Chelatringe vernachlässigt, ist die Symmetrie viel höher ( $O_h$ ).

Man wird später erkennen (Kap. 4), dass es für die Beschreibung der Bindung meistens möglich und sogar vernünftig ist, die höchste Symmetrie anzunehmen.

## 2.11 Orbitale und Symmetrie – Einführung

Ein Komplex besteht aus einem Metallatom (oder Ion) (*Zentralatom*) und einer bestimmten Anzahl Liganden, die in einer bestimmten Geometrie ums Metall angeordnet sind. Wie in allen Molekülen entsteht die Bindung in Komplexen aus der Überlappung der Metallorbitale mit denen der Liganden. Zwei Orbitale können aber nur überlappen, wenn sie "die gleiche Symmetrie" besitzen. Aber was bedeutet das genau? Diese Frage wird in der Folge beantwortet.

Zuerst braucht man aber eine eindeutige (und somit zwingend mathematisch) Beschreibung der Symmetrie der Orbitale. Danach kann man verschiedene Orbitale vergleichen und erkennen, ob sie die gleiche Symmetrie besitzen.

Mathematisch wird die Symmetrie der Orbitale mittels sog. *Basisfunktionen* beschrieben. Man wird weiter unter erkennen, dass dieses Konzept in unbewusster Art schon bekannt ist.

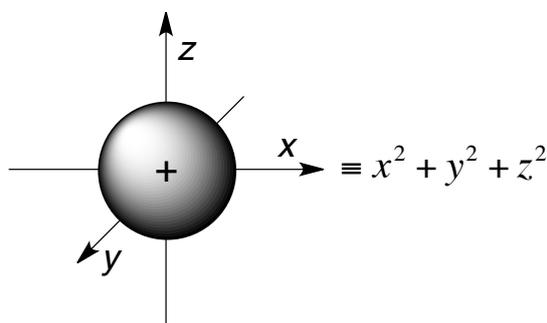
Als Veranschaulichung betrachte man ein  $p_x$ -Orbital:



Die  $p_x$ -Wellenfunktion ist positiv rechts des Ursprungs und negativ links. Somit wechselt sie das Vorzeichen im Ursprung und ist gerichtet wie ein Vektor, der in der  $+x$ -Richtung zeigt. Somit kann man das  $p_x$ -Orbital als  $x$ -Vektor betrachten.

Anders gesagt: Das  $p_x$ -Orbital hat die gleiche Symmetrie wie die Funktion  $f = x$ , die man einfach als " $x$ " schreiben kann. Dies ist die erste Basisfunktion, die hier definiert wird. Analog hat ein  $p_y$ -Orbital die gleiche Symmetrie wie die Basisfunktion  $y$ , und  $p_z$  die gleiche wie  $z$ .

Und was ist mit dem  $s$ -Orbital? Die  $s$ -Wellenfunktion hat das gleiche Vorzeichen in allen Richtungen, d.h. sie ist kugelsymmetrisch:

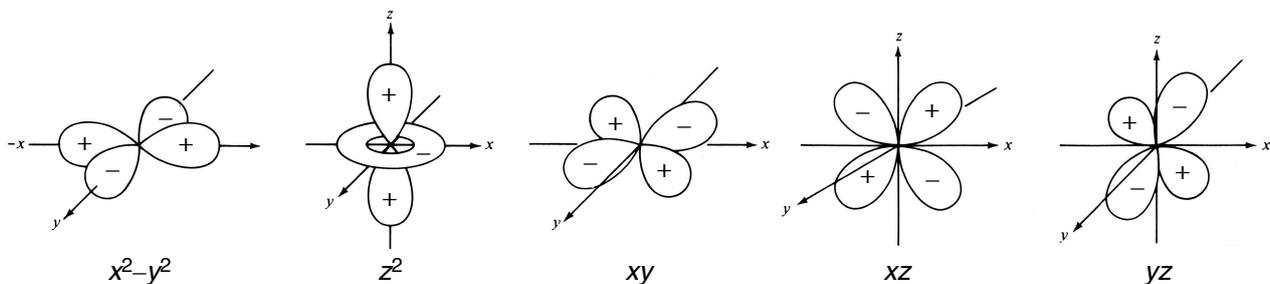


Die passende Basisfunktion ist dann die Gleichung der Kugeloberfläche:

$$x^2 + y^2 + z^2$$

Man achte auf die mathematische Bedeutung des Symbolismus: Die  $s$ -Wellenfunktion ist für alle  $(x,y,z)$ -Werte positiv – und genau diese Eigenschaft besitzt die  $(x^2 + y^2 + z^2)$ -Basisfunktion, weil sie als Summe von Quadraten für alle  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Werte positiv ist.

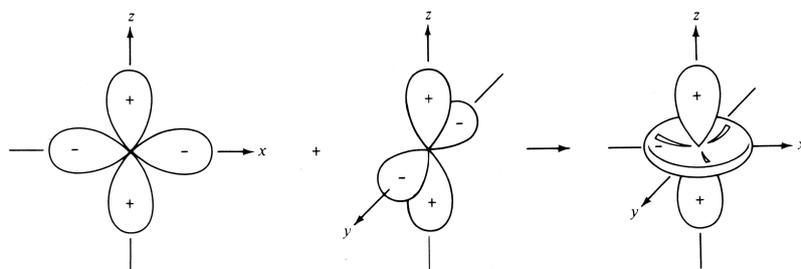
Die Bezeichnung der einzelnen  $d$ -Orbitale mittels Basisfunktionen ist dann naheliegend:



Die  $(x^2-y^2)$ -Wellenfunktion ist immer positiv entlang der  $x$ -Achse (egal ob bei  $+x$  oder  $-x$ ) und immer negativ entlang der  $y$ -Achse. Deshalb verwendet man die Basisfunktion  $x^2-y^2$ , die "die gleiche Symmetrie" besitzt.

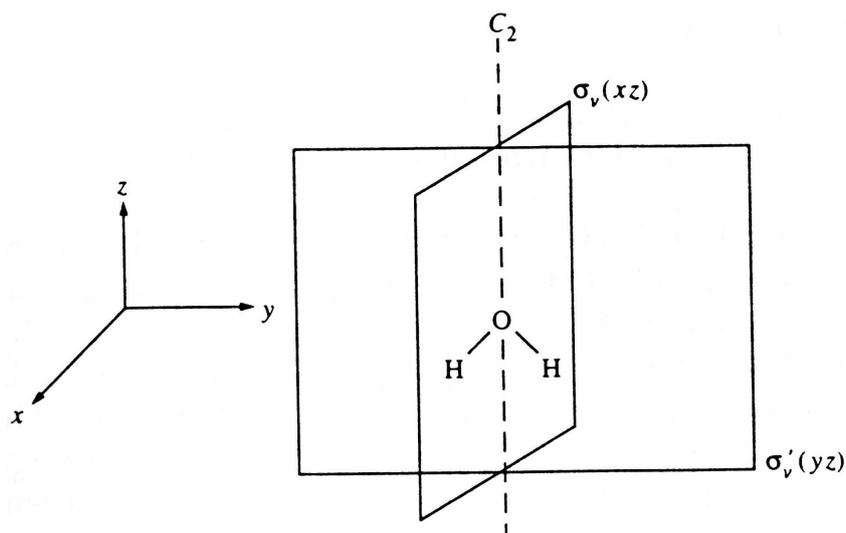
Für das  $xy$ -Orbital merkt man, dass das  $xy$ -Produkt im  $(x > 0, y > 0)$ -Quadranten positiv ist, aber auch im  $(x < 0, y < 0)$ -Quadranten, weil beide Vorzeichen im  $xy$ -Produkt gleich sind. In den "gemischten"  $(+/-)$ -Quadranten ist das Vorzeichen der Wellenfunktion negativ.

Um die Bezeichnung für das  $z^2$ -Orbital zu verstehen, soll man beachten, dass diese eine Abkürzung von  $2z^2 - x^2 - y^2$  ist. In der Tat ist das  $z^2$ -Orbital eine Linearkombination von  $z^2 - x^2$  und  $z^2 - y^2$  (siehe S. 11). Somit ist die Wellenfunktion positiv entlang der  $z$ -Achse und negativ in der  $xy$ -Ebene:



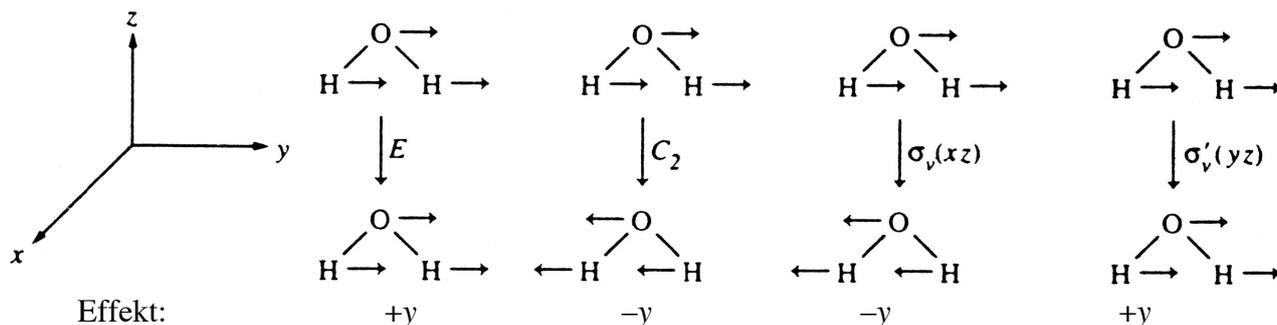
## 2.12 Symmetrieeoperationen, Basisfunktionen, irreduzible Darstellungen

Im nächsten Schritt lässt man eine bestimmte Symmetrieeoperation auf eine beliebige Basisfunktion wirken. Als Beispiel nehme man das Wasser-Molekül ( $C_{2v}$ -Punktgruppe):



Wie in 2.5 besprochen, enthält die  $C_{2v}$ -Punktgruppe vier Symmetrieelemente:  $E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v'(yz)$ . Die Kriterien für die Festlegung des Koordinatensystems wurden ebenfalls dort besprochen. Man betrachte eine bestimmte Eigenschaft des Moleküls, z.B. eine Translation des Moleküls in  $y$ -Richtung. Diese wird von einem  $y$ -Vektor beschrieben. Da Basisfunktionen ein Symmetrieverhalten beschreiben (also kein bestimmtes Objekt), gelten folgende Überlegungen für alle Eigenschaften des Moleküls, die von der  $y$ -Basisfunktion beschrieben werden, wie z.B. ein  $p_y$ -Orbital.

Translation in die y-Richtung:



Die Identität  $e$  lässt die  $y$ -Translation unverändert. Mathematisch wird dies durch Multiplikation des  $y$ -Vektors mit einem  $+1$ -Koeffizienten ausgedrückt. Den Koeffizienten nennt man "Charakter von  $y$  gegenüber  $E$ ", weil er angibt, wie die  $y$ -Basisfunktion sich gegenüber einer bestimmte Symmetrieeoperation (hier die Identität) verhält. Gemäss dieser Definition beträgt der Charakter von  $y$  gegenüber  $C_2$   $-1$ , weil die  $C_2$ -Rotation eine Translation in  $y$ -Richtung in eine in  $-y$ -Richtung umwandelt. Dasselbe bewirkt die  $\sigma_v(x,z)$ -Spiegelebene (Charakter  $= -1$ ), weil  $y$  senkrecht zur  $(x,z)$ -Ebene steht. Der Vektor  $y$  hat Charakter  $+1$  gegenüber der  $\sigma'_v(y,z)$ -Spiegelung, weil  $y$  in dieser Ebene liegt und nicht gespiegelt wird.

Der Gesamteffekt der vier Symmetrieeoperationen auf den  $y$ -Vektor wird somit durch Multiplikation von  $y$  mit dem passenden Koeffizienten (*Charakter*) dargestellt:

Operation:	$E$	$C_2$	$\sigma_v(x,z)$	$\sigma'_v(y,z)$
$y$ -Translation:	$+1$	$-1$	$-1$	$+1$

Der Satz von vier *Charakteren*  $(+1, -1, -1, +1)$  ist eine *irreduzible Darstellung* der  $C_{2v}$ -Punktgruppe.

Bei  $+1$ -Charakteren spricht man von symmetrischem Verhalten, bei  $-1$  von antisymmetrischem Verhalten gegenüber der jeweiligen Symmetrieeoperation.

Die Bezeichnung *irreduzible Darstellung* mag obskur klingen. Sie betont aber, dass der Satz von Charakteren ein *Symmetrieverhalten* beschreibt (darstellt) und von der Beschaffenheit der jeweiligen Eigenschaft unter Beobachtung unabhängig ist. *Irreduzibel* ist eine Darstellung, wenn es nicht möglich ist, sie in einfachere Elemente zu zerlegen, wie in der Folge erklärt.

Als Beispiel beachte man einen  $(x,y,z)$ -Vektor. In der  $C_{2v}$ -Punktgruppe kann man einen solchen Vektor in seine  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Komponenten zerlegen. Diese drei Komponenten besitzen "unterschiedliche Symmetrie" – d.h., sie gehören unterschiedlicher irreduziblen Darstellungen an. Mit den Translationen als Beispiele (wie für  $y$ ) erkennt man, dass folgende Charaktere gelten:

*Irreduzible Darstellungen für die x- und z-Translationen:*

Operation	$E$	$C_2$	$\sigma_v(x,z)$	$\sigma'_v(y,z)$
$x$ -Translation	$+1$	$-1$	$+1$	$-1$
$z$ -Translation	$+1$	$+1$	$+1$	$+1$

Es fällt auf, dass alle drei Sätze von Charakteren unterschiedlich sind. Somit kennzeichnen sie drei unterschiedliche irreduzible Darstellungen (= Symmetrieverhalten).

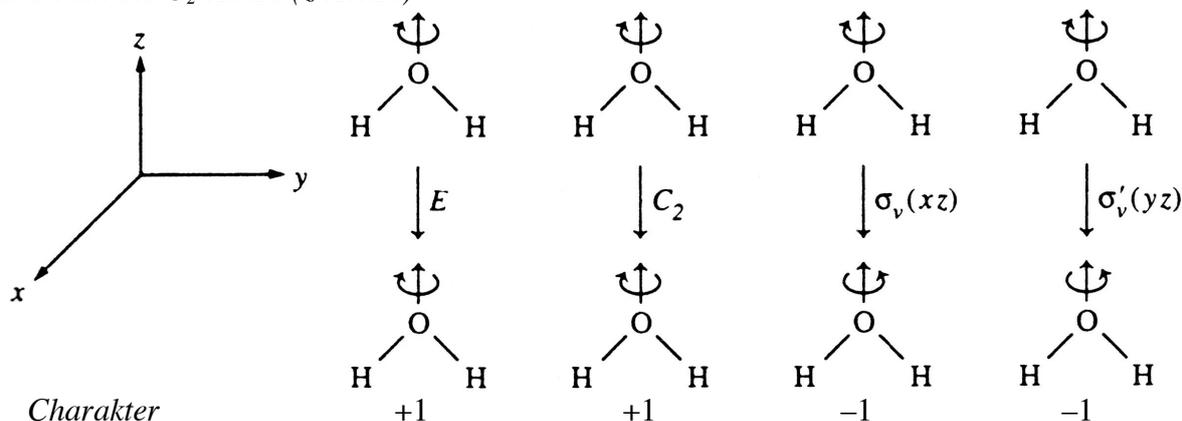
Wurden alle in der  $C_{2v}$ -Punktgruppe mögliche Symmetrieverhalten (d.h. irreduzible Darstellungen) erkannt? Die allgemeine Frage lautet eigentlich: Wie viele Irreduzible Darstellungen gibt es in einer bestimmten Punktgruppe?

Nach den Prinzipien der Gruppentheorie ist die Zahl der irreduziblen Darstellungen einer Punktgruppe gleich der Anzahl der *Klassen* von Symmetrieeoperationen, die diese PG charakterisieren.

In der  $C_{2v}$ -Punktgruppe gibt es vier Symmetrieelemente. Jedes davon bildet eine Klasse (was nicht immer der Fall ist, siehe  $D_{4h}$  unten). Da die  $C_{2v}$ -Punktgruppe vier Klassen von Symmetrieelementen enthält, gibt es vier irreduzible Darstellungen. Drei davon haben  $x$ ,  $y$  und  $z$  als Basisfunktionen (siehe oben).

Die vierte ist die Rotation des Moleküls um die  $C_2$ -Achse ( $z$ -Achse). Die Richtung der Rotation um die  $z$ -Achse wird weder von  $E$  noch von  $C_2$  geändert, wohl aber durch beide Spiegelungen. Somit sind die Charaktere:

Rotation um die  $C_2$ -Achse ( $z$ -Achse):



### 2.13 Charaktertafel

Alle diese Informationen werden in eine Matrix zusammengefasst, die *Charaktertafel*:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$
	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	4 Klassen von Symmetrieelementen				Basisfunktionen	

Jede Charaktertafel enthält so viele Spalten wie Klassen von Symmetrieelementen.

Jede Linie der Charaktertafel zeigt eine irreduzible Darstellung.

Da es so viele irreduzible Darstellungen (= Symmetrieverhalten) gibt wie Klassen von Symmetrieelementen, sind alle Charaktertafeln quadratische Matrizen ( $n \times n$ ).

Die linke Spalte enthält die Bezeichnung der irreduziblen Darstellungen, die sog. Mulliken-Symbole. Ihre Bedeutung wird weiter unten erklärt.

Die Spalten auf der rechten Seite geben die Basisfunktionen mit der Symmetrie der jeweiligen irreduziblen Darstellungen. Die Basisfunktionen sind entweder 1. Ordnung (z.B.  $z$ ) oder 2. Ordnung ( $x^2$ ,  $xy$ ). Die Basisfunktionen werden verwendet, um die "Symmetrie der Orbitale" zu bestimmen.

Wie in 2.11 besprochen, hat ein  $z$ -Vektor die gleiche Symmetrie eines  $p_z$ -Orbitals. Somit gehört das  $p_z$ -Orbital des Sauerstoffatoms im Wasser-Molekül der  $A_1$  irreduziblen Darstellung an. Diese besagt, dass das  $p_z$ -Orbital durch alle Symmetrieelemente der  $C_{2v}$ -Punktgruppe in sich selbst (d.h. ohne jegliche Änderung) transformiert wird. Das  $p_x$ -Orbital nennt man  $b_1$ ,  $p_y$  ist  $b_2$ . Man beachte, dass irreduzible Darstellungen gross geschrieben werden, für Objekte der jeweiligen Symmetrie verwendet man hingegen Kleinbuchstaben.

Das  $s$ -Orbital findet man nie explizit als solches erwähnt. Wie in 2.11 besprochen, setzt sich ein  $s$ -Orbital aus den Quadraten ( $x^2 + y^2 + z^2$ ) zusammen. Alle diese Basisfunktionen befinden sich in der  $A_1$  irreduzible Darstellung, somit ist diese die Symmetrie des  $s$ -Orbitals.

Die  $d$ -Orbitale sind z.T. erkennbar ( $xy, xz, yz$ ),  $x^2 - y^2$  wird als Linearkombination der entsprechenden Basisfunktionen gebildet. Das  $z^2$ -Orbital wird als  $2z^2 - x^2 - y^2$  zusammengesetzt. Somit haben beide  $x^2 - y^2$  und  $z^2$   $a_1$ -Symmetrie in der  $C_{2v}$ -Punktgruppe.

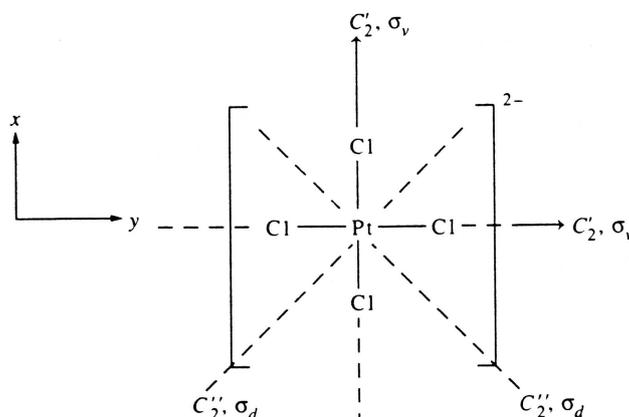
## 2.14 Entartung

Ein  $(x,y,z)$ -Vektor mit Ursprung in  $(0,0,0)$  (oder auch eine beliebige Eigenschaft des Moleküls) kann in *Komponenten* zerlegt werden, die ein bestimmtes Symmetriemuster besitzen. Diese Komponenten sind die irreduziblen Darstellungen. Die ursprüngliche Eigenschaft wird als *reduzible Darstellung* erfasst, ihre Komponenten nach der Zerlegung als *irreduzible Darstellungen*. Das mathematische Verfahren der Zerlegung nennt man *Reduktion* (siehe Kap. 4).

Wie weit die Zerlegung gehen kann, hängt von der jeweiligen Punktgruppe ab: In der  $C_{2v}$  Punktgruppe, kann ein  $(x,y,z)$ -Vektor vollständig in seine  $x$ -,  $y$ -, und  $z$ -Komponenten zerlegt werden:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$\boxed{z}$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$\boxed{x}, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$\boxed{y}, R_x$	$yz$

Dies ist in der  $D_{4h}$ -Punktgruppe nicht möglich. Man beachte  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  in der  $D_{4h}$ -Punktgruppe:



$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0		$z$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$(x, y)$	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		

Das Symmetrie-Verhalten der  $z$ -Komponente eines  $(x,y,z)$ -Vektors wird durch die Charaktere der  $A_{2u}$  irreduziblen Darstellung beschrieben. Dort findet man entweder +1- oder -1-Werte, d.h. die

jeweiligen Symmetrieoperationen wandeln einen  $+z$ -Vektor entweder in sich selbst (*symmetrisches Verhalten*) oder in  $-z$  um (*antisymmetrisches Verhalten*), was einfach zu überprüfen ist.

Die Situation für die  $x$ - und  $y$ -Komponenten sieht anders aus. So überführt eine  $90^\circ$ -Drehung im Uhrzeigersinn ( $C_4$ -Achse)  $x$  in  $y$  – und  $y$  in  $-x$ . Man sagt, dass die  $x$ - und  $y$ -Komponenten *gemeinsam transformieren* oder *entartet* sind. D.h. sie können nicht unabhängig voneinander betrachtet werden, sondern nur als *zweifach entartetes Paar*.

*Entartung* besteht, wenn zwei (oder mehr) Elemente durch eine Symmetrieoperation ineinander überführt werden. Daraus folgt, dass beide Elemente die *gleichen Eigenschaften* besitzen (Form, Energie usw.). Um diesen Umstand zu signalisieren, setzt man die entsprechenden Basisfunktionen in *runden Klammern*.

Aus der  $D_{4h}$ -Charaktertafel entnimmt man, dass die  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitale entartet sind. Dasselbe gilt für  $xz$  und  $yz$ . Hingegen sind das  $s$ -Orbital ( $x^2 + y^2 + z^2$ ) und  $z^2$ -Orbital *nicht* entartet: Die entsprechenden Basisfunktionen befinden sich nicht in runden Klammern. Diese Basisfunktionen besitzen zwar das gleiche Symmetrie-Verhalten, nicht aber die gleiche Form. Somit gibt es keine Symmetrieoperation, die sie ineinander überführen kann.

In der  $C_{2v}$ -Punktgruppe gibt es hingegen keine Symmetrieoperation, die ein Orbital des Zentralatoms in ein anderes überführt. Somit gibt es keine *entarteten (äquivalenten)* Orbitale in der  $C_{2v}$ -Punktgruppe.

Die mathematische Bedeutung der Charaktere von entarteten Basisfunktionen (2, 0, -2) ist für die MO-LCAO-Methode relevant und wird in Kap. 4 besprochen.

Für die folgende KFT-Diskussion ist es wichtig zu verstehen, dass *entartete Orbitale bis auf die Ausrichtung ununterscheidbar* sind, weil sie die gleichen Eigenschaften besitzen (Gestalt, Energie, usw.)!

## 2.15 Mulliken-Symbole

Die Bezeichnungen der irreduziblen Darstellungen durch Mulliken-Symbole gibt Aufschluss auf das Symmetrieverhalten.

– *Dimension* (= Entartungsgrad)

Die Buchstaben  $A$  und  $B$  werden für *eindimensionale* irreduzible Darstellungen verwendet. D.h. es liegt keine Entartung vor. Die  $E$ -Bezeichnung (nicht zu verwechseln mit der Identität!) bedeutet, dass die irreduzible Darstellung zweifache Entartung aufweist. Wenn drei Vektoren durch die Hauptdrehachsen ineinander überführt werden, spricht man von einer dreidimensionalen irreduziblen Darstellung ( $T$ ).

Zusammengefasst:

$A$	eindimensional, symmetrisches Verhalten (+1) gegenüber der Hauptdrehachse (z.B. $C_2$ in $C_{2v}$ )
$B$	eindimensional, antisymmetrisches Verhalten (-1) gegenüber der Hauptdrehachse
$E$	zweidimensionale irreduzible Darstellung (zweifache Entartung)
$T$	dreidimensionale irreduzible Darstellung (dreifache Entartung)

– *Verhalten gegenüber zusätzlichen Drehachsen (oder Spiegelebenen)*

Zusätzliche Symmetrieelemente sind entweder eine  $\sigma_v$ -Spiegelebene oder, wenn vorhanden,  $C_2$ -Achsen, die senkrecht zur Hauptdrehachse stehen. Man verwendet folgende Deskriptoren:

1	symmetrisches Verhalten (+1)
2	antisymmetrisches Verhalten (-1)

– Verhalten gegenüber Inversionszentrum

Diese Deskriptoren sind nur vorhanden, wenn das Inversionszentrum ( $i$ ) vorliegt:

$g$  gerade, symmetrisches Verhalten gegenüber  $i$   
 $u$  ungerade, antisymmetrisches Verhalten gegenüber  $i$

– Verhalten gegenüber  $\sigma_h$

Liegt eine horizontale Spiegelebene vor, beschreiben diese Deskriptoren, wie die Basisfunktion sich dazu verhält:

' symmetrisches Verhalten gegenüber  $\sigma_h$   
" antisymmetrisches Verhalten gegenüber  $\sigma_h$

Die Bedeutung der Mulliken-Symbole ergibt sich aus den Charakteren der jeweiligen irreduziblen Darstellung. Deshalb ist es nicht erforderlich, diese auswendig zu lernen.

## 2.16 Zusammenfassung und Ausblick

Wir sind jetzt in der Lage, die Symmetrieeoperationen eines Moleküls zu erkennen und anhand der passenden Charaktertafel zu sagen, welche anderen Symmetrieelemente vorhanden sind.

Aus der Charaktertafel können wir auch lesen, wie eine beliebige Eigenschaft des Moleküls sich gegenüber den verschiedenen Symmetrieeoperationen verhält. Z.B. wechselt das Vorzeichen der  $p$ -Wellenfunktion nach Inversion durch ein Inversionszentrum (*ungerades* Verhalten), wobei das Vorzeichen einer  $d$ -Wellenfunktion unverändert bleibt (*gerade*).

Das Symmetrieverhalten einer beliebigen Eigenschaft gegenüber einer bestimmten Symmetrieeoperation wird durch eine Zahl (Charakter) ausgedrückt. Für eindimensionale irreduzible Darstellungen ist ihre mathematische Bedeutung einfach ersichtlich. Der Fall von mehrdimensionalen irreduziblen Darstellungen wird im Kapitel 4 (MO-LCAO) besprochen.

Ein bestimmtes Symmetrieverhalten wird durch seine Charaktere definiert und "Darstellung" genannt. Eine Darstellung kann entweder "reduzibel" oder "irreduzibel" sein. Eine reduzierbare Darstellung lässt sich in einfachere Komponenten zerlegen, für eine irreduzible Darstellung ist dies nicht möglich. Die Charaktere aller irreduziblen Darstellungen erscheinen als Zeilen der Charaktertafel.

Eine weitere wichtige Information findet man rechts in den Charaktertafeln. In der linken Spalte sind sog. Eindimensionale Basisfunktionen eingetragen. Diese stellen z.B. Vektoren dar, die einer bestimmten Richtung ( $x$ ,  $y$ , oder  $z$ ) ausgerichtet sind. Ihrerseits können diese Vektoren als Darstellungen für das  $p_x$ ,  $p_y$  oder  $p_z$ -Orbital betrachtet werden. In der rechten Spalte sind zweidimensionale Basisfunktionen zu finden, z.B. die  $xy$ - oder  $z^2$ -Produkte, die für die Beschreibung von  $s$ - und  $d$ -Orbitale verwendet werden. Somit hat das  $xy$ -Produkt die gleichen Symmetrieeigenschaften als das  $d(xy)$ -Orbital. Das  $s$ -Orbital ist kugelförmig und wird als  $x^2 + y^2 + z^2$  zusammengesetzt.

Bestimmte Basisfunktionen sind in Klammer gesetzt. Dies ist ein sehr wichtiger Formalismus! Seine Bedeutung ist, dass die jeweiligen Basisfunktionen "gemeinsam transformieren", d.h. sie können in dieser Punktgruppe nicht in einfachere Darstellungen zerlegt werden (*Entartung*). Als Beispiel haben wir den  $(x,y,z)$ -Vektor in  $C_{4v}$  betrachtet, der in eine  $z$ -Komponente mit  $A_1$ -Symmetrie und in eine zweifach entartete  $(x,y)$ -Komponente mit  $E$ -Symmetrie zerlegt werden kann.

Die Einzelelemente von entarteten Darstellungen sind bis auf die Ausrichtung gleich. Aus früheren Semestern ist es bekannt, dass die drei  $p$ -Orbitale in einem freien Atom "entartet" sind. Dies bedeutet, dass sie die gleiche Form und Energie besitzen, nicht aber die gleiche Ausrichtung. Die *Entartung* bestimmter Metallorbitale in einem Komplex ist eine wichtige Grundlage des nächsten Themas, der Kristallfeldtheorie (KFT).

19.4.2021

### 3. Kristallfeld-Theorie

*Inhalt:* Historisches – Oktaedrische Komplexe – Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LSFE) – High- und Low-Spin-Komplexe – Starkes und schwaches Feld – Tetraedrische Komplexe – Quadratisch-planare Komplexe – Ligandenfeldaufspaltung ( $\Delta_o$ ) und spektrochemische Reihe – Anwendungen, Beispiele, Grenzen – Magnetische Eigenschaften der *d*-Block-Komplexe – Spin-Only-Formula – LFSE und Ionenradien / Gitterenergien / Hydratationsenthalpien – Elektronenkonfiguration und Geschwindigkeit der Ligandensubstitution

#### 3.1 Entstehung, Ziele, Annahmen, Grenzen

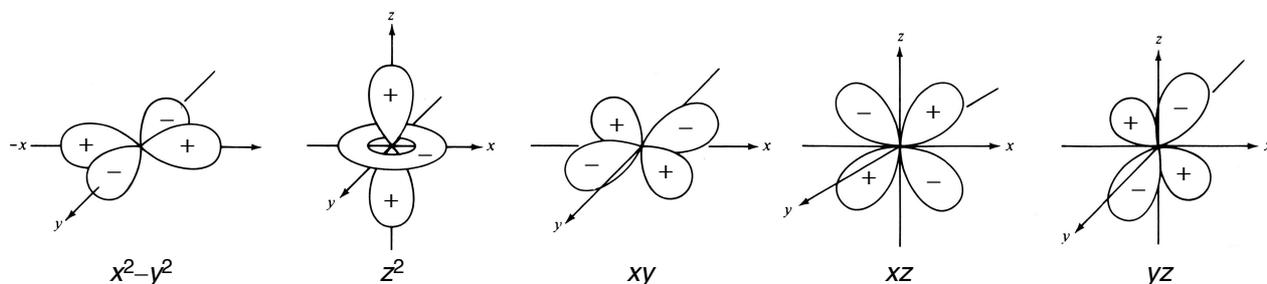
Historisch gesehen, ist die Kristallfeldtheorie (KFT) der erste Versuch, die optischen (Farbe) und magnetischen Eigenschaften von Übergangsmetall-Ionen zu deuten. Schon 1929, kurz nach der Entwicklung der Atombautheorien in den 1920ern, entwarfen Physiker die Grundlagen der KFT, die aber erst in den 1950ern von Chemikern entdeckt wurde. In den 1960er etablierte sich der KFT-Ansatz in der Koordinationschemie. Dadurch wurden die UV-VIS-Spektren und die magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetall-Komplexe erklärt.

Die Annahmen der KFT basieren auf drastischen Vereinfachungen:

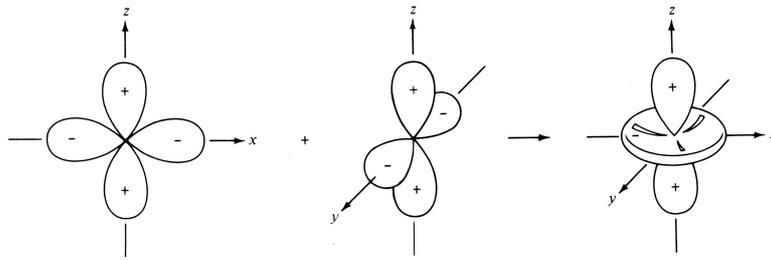
- Die Wechselwirkung zwischen Metall und Liganden ist elektrostatischer Natur. Deshalb werden die Liganden als *Punktladungen* betrachtet, ihre Orbitale werden nicht berücksichtigt. Der schwerwiegende Nachteil dieser Vereinfachung ist, dass die Kovalenz der koordinativen Bindung nicht beschrieben wird (mehr dazu später). Und nicht alle Liganden sind anionisch!
- Die einzigen Metallorbitale, die betrachtet werden, sind die *d*-Orbitale. Dies ist zwar sinnvoll, weil nur die *d*-Orbitale teilbesetzt sind. Alle *s*- und *p*-Metallorbitale sind leer und können die dativen Bindungen aus den Liganden annehmen. Weil nur *d*-Orbitale berücksichtigt werden und die Bindung auf einem ionischen Modell basiert, bleibt der Beitrag der *s*- und *p*-Metallorbitale an der Bindungsenergie unerkant (erst MO-LCAO berücksichtigt sie).

Diese Annahmen führen dazu, dass nur  $\sigma$ -Bindungen beschrieben werden. Wie im Kap. 1 besprochen, spielen aber  $\pi$ -Bindungen zwischen Metall und Liganden eine wichtige Rolle, die in der KFT unsichtbar bleibt. Diese ist eindeutig die grösste Einschränkung der KFT. Trotzdem bleibt die KFT nützlich, v.a. weil ihre Konzepte die Koordinationschemie nachhaltig geprägt hat.

Da die *d*-Orbitale des Metalls und ihre räumliche Anordnung und Symmetrie eine zentrale Rolle in der KFT spielen, werden sie nochmals dargestellt:



Man erinnere sich daran, dass das  $z^2$ -Orbital (eigentlich  $2z^2 - x^2 - y^2$ ) eine Linearkombination von  $z^2 - x^2$ - und  $z^2 - y^2$ -Funktionen ist (siehe nächste Seite). Dies führt dazu, dass das  $z^2$ -Orbital eine enge Verwandtschaft mit  $x^2 - y^2$  hat (mehr dazu in der Diskussion der oktaedrischen Komplexe).



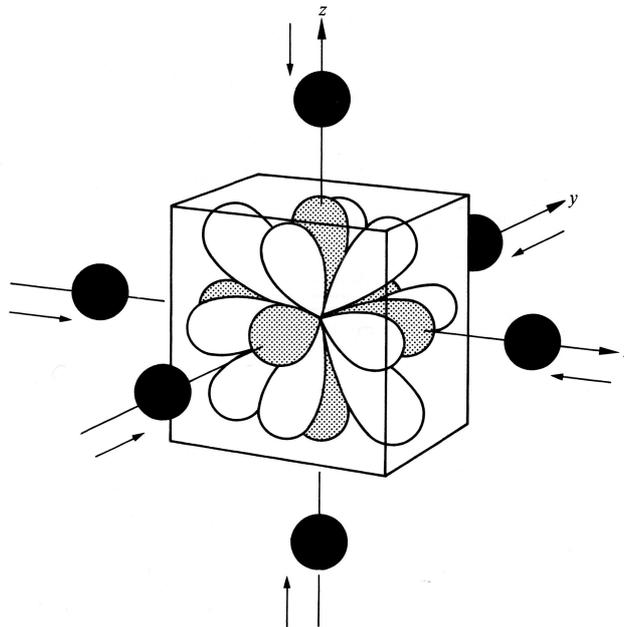
Im einem freien (= nicht komplexierten) Übergangsmetall-Ion haben alle fünf  $d$ -Orbitale die gleiche Energie (= sie sind entartet). In Kristallen und Komplexen wird die Entartung aufgehoben. Die Anzahl und Höhe der neuen Energieniveaus hängen von der Symmetrie des Komplexes ab. In der Folge werden oktaedrische, tetraedrische und quadratisch-planare Komplexe besprochen. Andere Geometrien werden in den Übungen diskutiert.

### 3.2 Prinzip und Anwendung an der oktaedrischen Symmetrie

In einem Kristall befindet sich ein Ion eines Übergangsmetalls in einer bestimmten Koordinationsumgebung, z.B. eine oktaedrische Lücke. Die Anionen wirken als Liganden und die lokale Symmetrie um das Metallion ist die gleiche wie in einem Komplex.

Die KFT basiert auf einem rein ionischen Modell. In Anlehnung an die Anionen im Kristall, werden die Liganden als negative Punktladungen beschrieben. Diese interagieren mit den teilbesetzten  $d$ -Orbitalen des Metalls.

Je nach Symmetrie reagieren die Energien der  $d$ -Orbitale unterschiedlich auf das "Kristallfeld". Die  $x^2-y^2$ - und  $z^2$ -Orbitale (schattiert im Bild, Torus von  $z^2$  nicht dargestellt) sind gegen die Liganden ausgerichtet und werden daher energetisch angehoben, weil die dort enthaltenen Elektronen ebenfalls negativ geladen sind:

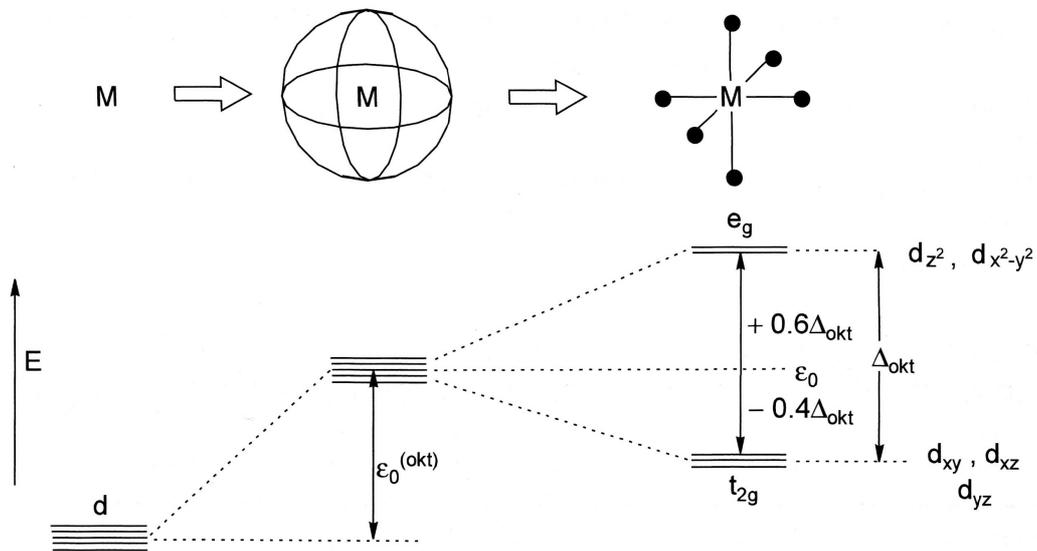


Die  $xy$ -,  $xz$ - und  $yz$ -Orbitale (weiss im Bild) sind nicht direkt gegen die Liganden ausgerichtet und werden als stabilisiert betrachtet. Dies ist ein Formalismus, der aus der Berechnungsmethode der elektrostatischen Energie stammt. In einem Gedankenexperiment werden die sechs negativen Ladungen gleichmässig auf die Oberfläche einer Kugel verteilt. Da eine Kugel die höchstmögliche Symmetrie besitzt, werden alle  $d$ -Orbitale gleichmässig energetisch angehoben (Abb. 3.1 Mitte).

In einem zweiten logischen Schritt wird die Gesamtladung auf die Positionen der Liganden konzentriert. Dadurch wird die Entartung der  $d$ -Orbitale aufgehoben und ein "Kristallfeld" erzeugt, in dem die Energie der Orbitale, die nicht gegen die Liganden gerichtet sind, absinkt (relativ zur

Energie im Kugelfeld) (Abb. 3.1 rechts). Deshalb ist die Stabilisierung der  $xy$ -,  $xz$ - und  $yz$ -Orbitale nicht absolut, sondern relativ zum *kugelsymmetrischen Feld*.

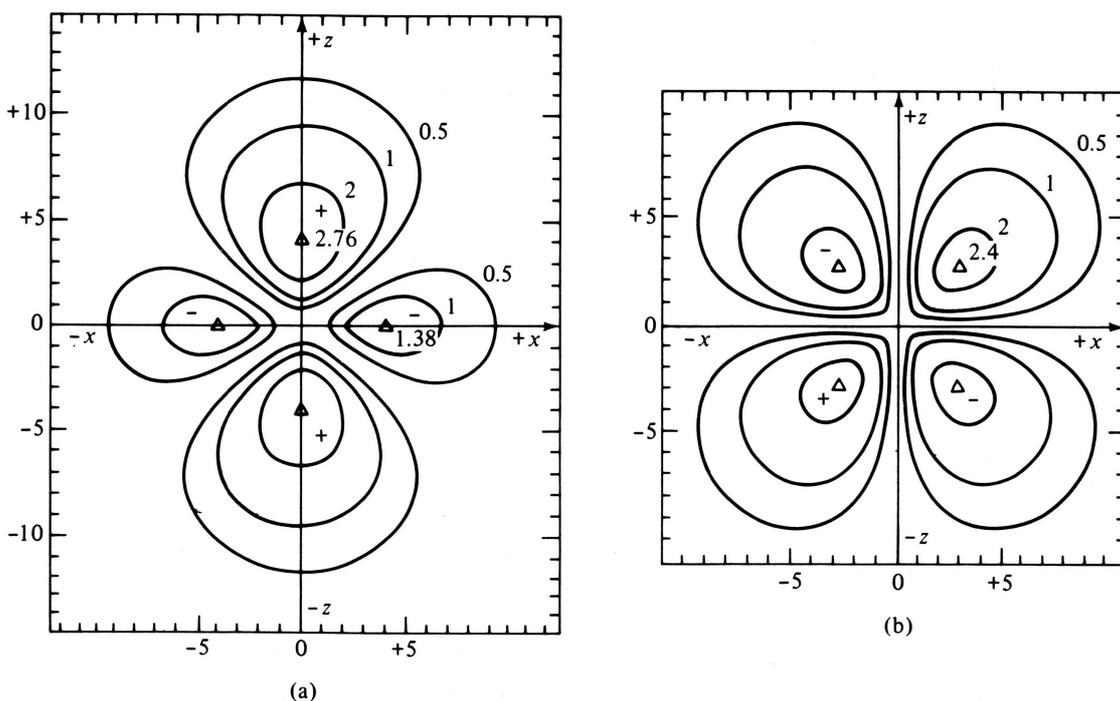
Abb. 3.1 Kugelsymmetrisches Feld und Komplex (oben). Energien der  $d$ -Orbitale (unten)



Die Ausrichtung der  $d$ -Orbitale relativ zu den Punktladungen (= Liganden) – und somit die Symmetrie des Komplexes – bestimmen, ob ein  $d$ -Orbital durch das Kristallfeld destabilisiert wird – oder "stabilisiert" (siehe unten).

### 3.3 $d$ -Orbitale und Ligandenfeldaufspaltung $\Delta_o$

Man betrachte die  $z^2$ - und  $xz$ -Orbitale, um den Effekt des Ligandenfeldes auf die Energien der  $d$ -Orbitale zu verstehen. Die Wechselwirkungen dieser repräsentativen Orbitale mit den Liganden lassen sich in der  $x,z$ -Ebene veranschaulichen. Vier der sechs "Punktladungen" liegen auf den  $x$ - und  $z$ -Achsen und somit dort, wo  $z^2$  den höchsten Wert der Wellenfunktion besitzt, wie das Elektronendichtekonturdiagramm (a) zeigt. Die Energie von  $z^2$  ist höher im oktaedrischen Komplex als im Kugelfeld, weil das  $z^2$ -Orbital direkt auf einen Liganden gerichtet ist:



Im Falle von  $xz$  liegen die Punktladungen auf Knotenebenen des Orbitals (siehe b). Da diese Regionen die kleinste Wahrscheinlichkeit besitzen, ein  $xz$ -Elektron anzutreffen, verursacht diese Anordnung die kleinstmögliche elektrostatische Abstossung. Somit mindert die Konzentration der negativen Ladung auf die Liganden die elektrostatische Abstossung zum  $xz$ -Orbital.

Daher hat ein oktaedrisches Ligandenfeld den grösstmöglichen Effekt auf die Energie von  $z^2$  – und den kleinstmöglichen auf die von  $xz$ . Was ist aber mit den anderen Orbitalen? Es ist an der Zeit, die Symmetrie einzusetzen!

### 3.3 $\Delta_o$ und $O_h$ -Punktgruppe

Aus der  $O_h$ -Charaktertafel ist ersichtlich, dass es die  $d$ -Orbitale eines oktaedrischen Komplexes in zwei Sätzen von entarteten Orbitalen ( $e_g$  und  $t_{2g}$ ) aufgeteilt sind:

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	$(xz, yz, xy)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$(x, y, z)$
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

Die Basisfunktionen  $2z^2 - x^2 - y^2$  und  $x^2 - y^2$  sind in runden Klammern gesetzt und somit entartet, wie auch die  $E_g$ -Bezeichnung der irreduziblen Darstellung zeigt. Daher sind  $z^2$  und  $x^2 - y^2$  äquivalent und werden  $e_g$  genannt. Die übrigen drei  $d$ -Orbitale ( $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ) bilden einen  $t_{2g}$ -Satz von dreifach entarteten Orbitalen, die ebenfalls untereinander äquivalent sind (gleiche Form, gleiche Energie, gleiche Umgebung) und als  $t_{2g}$  gekennzeichnet werden.

Jeder Satz ( $e_g$  und  $t_{2g}$ ) von Orbitalen hat eine eigene Energie (Abb. 3.1). Innerhalb eines Satzes haben alle Orbitale die gleiche Energie. Somit gibt es nur zwei mögliche Energieniveaus für die  $d$ -Orbitale eines oktaedrischen Komplexes. Die Energiedifferenz zwischen diesen Sätzen von Orbitalen wird  $\Delta_o$  genannt. Sie entscheidet über die Verteilung der Elektronen in den energetisch auseinander liegenden  $d$ -Orbitale.

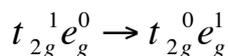
Wie in 3.2 erwähnt ist die Stabilisierung der  $xy$ -,  $xz$ - und  $yz$ -Orbitale nicht absolut, sondern relativ zum *kugelsymmetrischen Feld*. Das Prinzip der Erhaltung der Energie diktiert, dass die *Gesamtenergie* der Orbitale nicht von der *Verteilung* der Ladungen auf der Kugeloberfläche abhängen kann. Somit ist die gewichtete durchschnittliche Energie der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitale im oktaedrischen Komplex die gleiche wie die der  $d$ -Orbitale im Kugelfeld: Die  $t_{2g}$ -Orbitale werden jeweils um  $0.4 \Delta_o$  stabilisiert und die  $e_g$ -Orbitale jeweils um  $0.6 \Delta_o$  destabilisiert. Man sagt, dass der Schwerpunkt der Energie konstant bleibt.

### 3.4 Die Farbe von $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$

Durch die Komplexbildung wird die Entartung aufgehoben und die  $d$ -Orbitale erhalten unterschiedliche Energieniveaus. Zwischen diesen Niveaus können Übergänge stattfinden, deren Energie im UV-VIS-Bereich liegt. Deshalb sind die meisten Ionen von Übergangsmetallen farbig. Dieses Phänomen wird anhand des einfachsten Beispiels besprochen, eines  $d^1$ -Komplexes.

Der Ti(III)-Komplex  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  enthält ein  $d^1$ -Ion. Im Grundzustand befindet sich das einzige  $d$ -Elektron in einem der  $t_{2g}$ -Orbitale, weil ihre Energie niedriger ist als die der  $e_g$ -Orbitale. Wenn die

Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_o$  im Energiebereich des sichtbaren Lichts liegt (400 – 800 nm), dann kann ein Lichtphoton folgenden Übergang auslösen:



Dabei wird das Photon absorbiert. Seine Energie wird genutzt, um das Elektron vom  $t_{2g}$  zum  $e_g$ -Orbital zu befördern. Die Absorptionsbedingung ist, dass die Energie des Photons gleich  $\Delta_o$  ist.

Gemäss Planck-Beziehung ist die Energie eines Photons direkt proportional zur Frequenz des Photons. Für 1 mol Photonen gilt:

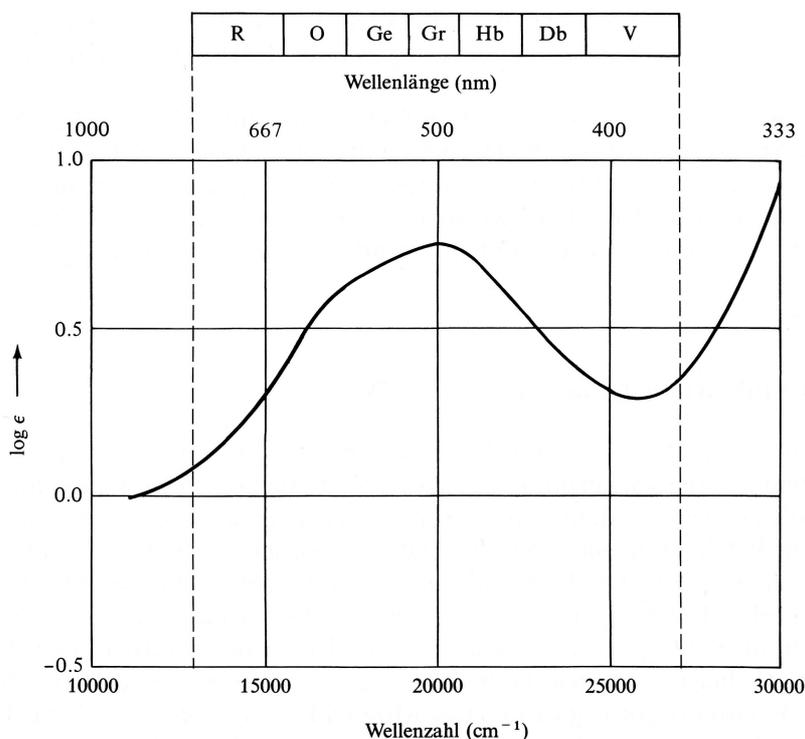
$$\Delta E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = h \nu N_A \quad 1)$$

Anstatt Frequenzen ist es praktisch, Wellenzahlen ( $\bar{\nu}$ ) zu verwenden, weil diese in einem einfachen Verhältnis zur Wellenlänge stehen:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad 2) \quad \bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{10^7 \text{ nm cm}^{-1}}{\lambda \text{ (nm)}} \quad 3)$$

Das UV-VIS-Spektrum von  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  ist in Abb. 3.2 gezeigt (die Buchstaben geben die Farbe der jeweiligen Wellenlänge (rot, orange, gelb, grün, hellblau, dunkelblau, violett):

Abb. 3.2 UV-VIS-Spektrum von  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  in 0.1 M wässrigen Lösung



Für die Diskussion der UV-VIS-Spektren wird üblicherweise die Wellenzahl des Maximums der Bande betrachtet (wieso die Bande so breit ist, wird im Kap. 5 kurz besprochen). Für  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  hat die Bande ein Maximum bei 20'300  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Wellenzahl entspricht gelbgrünem Licht. Somit wird der Komplex gelbgrünes Licht aus weissem Licht absorbieren und violett erscheinen, weil diese die Komplementärfarbe ist.

Man beachte, dass die Farbe des Komplexes Auskunft über die Ligandenfeldaufspaltung gibt. In der Tat diktiert die Absorptionsbedingung, dass das absorbierte Photon die gleiche Wellenzahl und somit Energie hat wie  $\Delta_o$ :

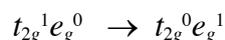
$$\nu_{max} = 20'300 \text{ cm}^{-1} = \Delta_o$$

Diese einfache Beziehung gilt aber nur für einige wenige Elektronenkonfigurationen wie eben  $d^1$ . Das allgemeine Verhältnis zwischen UV-VIS-Spektren und  $\Delta_o$  wird im Kap. 5 besprochen.

Die Verknüpfung von Farbe und  $\Delta_o$  ist bei folgenden d<sup>1</sup>-Komplexen ersichtlich:

[Ti(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	violett	20 300 cm <sup>-1</sup>	492 nm
[ReF <sub>6</sub> ]	farblos	32 500 cm <sup>-1</sup>	308 nm

Da Re(VI) ebenfalls ein d<sup>1</sup>-Ion ist, geben beide Komplexe den gleichen Übergang:



Der Rhenium-Komplex [ReF<sub>6</sub>] ist farblos, weil die Absorptionsbande sich im UV-Bereich befindet und kein sichtbares Licht aufgenommen wird. Dies bedeutet, dass [ReF<sub>6</sub>] ein grösseres  $\Delta_o$  hat als [Ti(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> – und daher energiereichere Photonen absorbiert.

### 3.5 $\Delta_o$ und Energie

Es ist interessant, die Bedeutung von  $\Delta_o$  als Energie zu vertiefen. Dazu ist eine Umrechnung zwischen cm<sup>-1</sup> und kJ als Energieeinheiten erforderlich. Aus Gleichungen 1) und 2) erhält man:

$$\Delta E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = h \bar{\nu} c N_A \quad 4)$$

Mit Einsetzen folgender Werte:

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s} \quad N_A = 6.02 \times 10^{23} \quad c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

erhält man die Umrechnung zwischen Wellenzahl (in cm<sup>-1</sup>) und Energie (in kJ mol<sup>-1</sup>):

$$\Delta E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = 0.01197 \text{ (kJ mol}^{-1} \text{ cm)} \times \bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad 5)$$

Damit kann man  $\Delta_o$  in kJ/mol für [Ti(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> und [ReF<sub>6</sub>] umrechnen:

		$\Delta_o$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta_o$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
[Ti(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	violet	20 300	243
[ReF <sub>6</sub> ]	farblos	32 500	388

Auf den ersten Blick sind  $\Delta_o$ -Werte der gleichen Grössenordnung wie die Energien einer normalen chemischen Bindung. Der  $\Delta_o$ -Wert bezieht sich aber auf sechs Bindungen. Deshalb beträgt  $\Delta_o$  pro Bindung lediglich 40.5 kJ mol<sup>-1</sup> für [Ti(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>. Die tatsächlichen M–L-Bindungsenergien (*pro Bindung*) sind in der Regel um ein Vielfaches grösser!

Im Kap. 4 (MO-LCAO) wird ausführlich die Bedeutung von  $\Delta_o$  in Bezug auf die Bindungsenergie besprochen. Hier sei nur erwähnt, dass die KFT keine *quantitativen* Angaben über Bindungsenergie ermöglicht, weil sie nur die *nd*-Orbitale des Metalls berücksichtigt, nicht aber die *(n+1)s*- und *(n+1)p*-Orbitale. Letztere Metallorbitale tragen wesentlich zur Energie der M–L-Bindung bei.

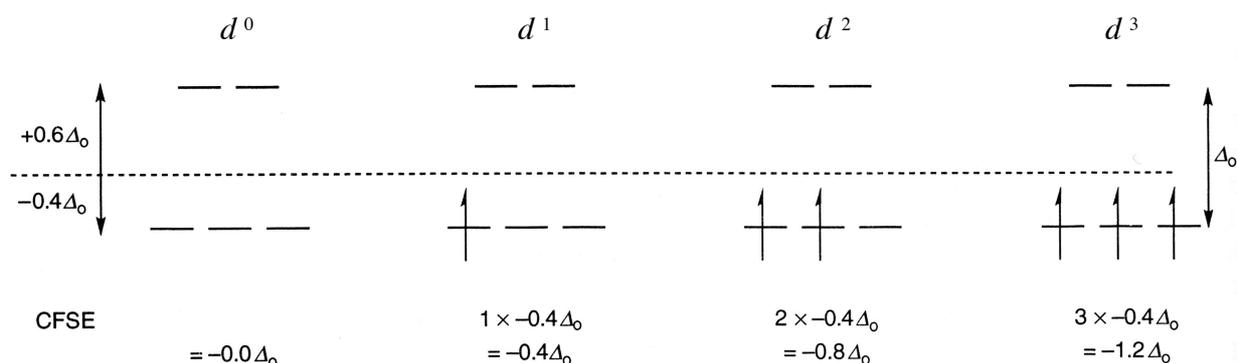
Trotzdem ist  $\Delta_o$  als messbare Grösse eine fundamentale Informationsquelle über die Bindungseigenschaften eines bestimmten Liganden. Die Bestimmung von  $\Delta_o$ -Werten aus Elektronenspektren wird in Kap. 5 besprochen.

Die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_o$  ist auch wichtig, weil ihr Wert die Verteilung der Elektronen in den *d*-Orbitalen (und somit die magnetischen Eigenschaften) beeinflusst. Es wird in der Folge besprochen, in welchen Fällen dies zutrifft, und welche Informationen daraus gewonnen werden.

### 3.6 Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE)

Bis jetzt wurden nur d<sup>1</sup>-Ionen betrachtet. In diesem Abschnitt wird die Diskussion schrittweise erweitert. Wie in 3.4 besprochen, besetzt das einzige Elektron eines d<sup>1</sup>-Ions eines der *t<sub>2g</sub>*-Orbitale. Gemäss KFT beträgt die Energie dieses Orbitals  $-0.4 \Delta_o$ . Somit ist der Komplex um diesen Betrag stabiler als das freie Ion. Diese "Energie" nennt man *Ligandenfeldstabilisierungsenergie* (LFSE oder CFSE, C für "Crystal"). Für einen Komplex mit mehreren Elektronen ist die LFSE die Summe der Beiträge aller Elektronen.

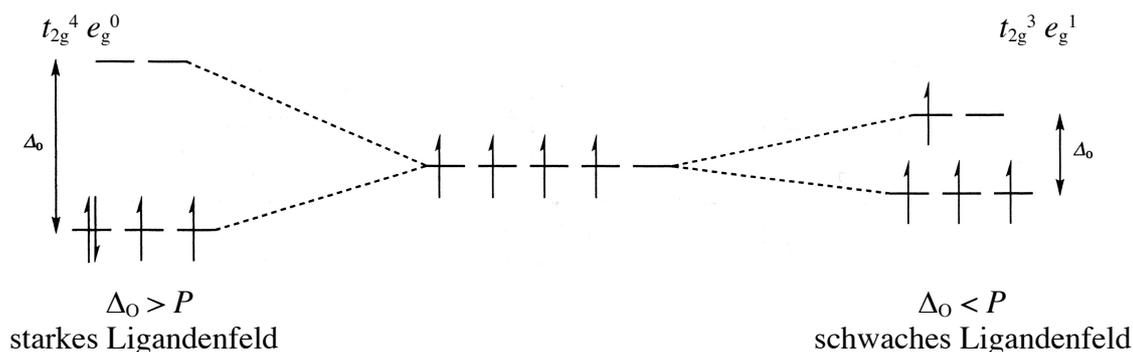
In einem  $d^2$ -Ion besetzen die zwei Elektronen zwei  $t_{2g}$ -Orbitale mit parallelem Spin (nach der 1. Hundscher Regel). Die LSFE beträgt  $-0.8 \Delta_o$ :



In  $d^3$ -Ionen besetzen die Elektronen alle drei  $t_{2g}$ -Orbitale mit parallelem Spin. Durch die höhere LSFE ( $-1.2 \Delta_o$ ) sind  $d^3$ -Komplexe stabiler als  $d^1$ - und  $d^2$ -Komplexe.

### 3.7 High- und Low-spin-Komplexe

Ab der  $d^4$ -Konfiguration sind grundsätzlich zwei Situationen möglich. Das vierte Elektron landet entweder in ein  $t_{2g}$ -Orbital mit umgekehrtem Spin als die ersten drei (links) oder in ein  $e_g$ -Orbital mit parallelem Spin (wegen der ersten Hundschen Regel) (rechts):



Zwei Parameter – die Grösse von  $\Delta_o$  und die Paarbildungsenergie – entscheiden darüber, ob ein low- oder high-spin-Komplex gebildet wird.

### 3.8 Paarbildungsenergie $P$

Die Paarbildungsenergie (oder Paarungsenergie)  $P$  besteht aus zwei Beiträgen:

1. Die *Coulombsche Abstossung* ist ein klassisch physikalisches Phänomen und entsteht aus der Interaktion zwischen zwei (negativ geladenen) Elektronen, die sich im gleichen Orbital und somit nah beieinander befinden. Sie nimmt von 3d- zu 5d-Elementen ab, weil die Orbitale grösser werden.
2. Der *Verlust an Austauschenergie* ist ein quantenmechanisches Phänomen, das eintritt, wenn Elektronen mit parallelen Spins gezwungen werden, antiparallele Spins anzunehmen (siehe unten).

Die Austauschenergie hat kein Analogon in der klassischen Physik. Der Name entsteht aus der folgenden Beobachtung: Besteht ein System aus zwei Teilchen (z.B. zwei Elektronen in einem  $H_2$ -Molekül), dann nimmt seine Energie ab, wenn man zulässt, dass die Teilchen *ausgetauscht* werden, d.h. jedes Teilchen kann sich auf beide H-Atome bewegen. Dies spiegelt das quantenmechanische Prinzip wider, wonach die kinetische Energie eines Teilchens von der Raumgrösse abhängt, in der sich das Teilchen bewegt. Je grösser dieser Raum, desto stabiler das System.

Der Effekt der Austauschenergie ist besonders bedeutsam für die  $d^5$ -Konfiguration. Wenn die fünf Elektronen über alle fünf  $d$ -Orbitale verteilt sind, dann bewegen sie sich im grössten möglichen Raum. Wegen der ersten Hundschen Regel (der grösstmöglichen Spinmultiplizität) sind alle ihre Spins parallel. Will man ein Elektron in ein anderes Orbital verschieben, muss man ein Spin drehen. Somit können nur die Elektronen *mit dem gleichen Spin* (vier von fünf) untereinander ausgetauscht werden. Der resultierende Verlust an Austauschenergie trägt der Paarbildungsenergie bei.

Es gibt auch eine anschaulichere Erklärung, die vorwiegend auf der klassischen Physik basiert. Wegen des Pauli-Ausschlussprinzips weichen sich Elektronen gleicher Spins gegenseitig aus. Als Folge davon gibt es eine geringe Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron sich zwischen dem Kern und dem anderen Elektron mit dem gleichen Spin befindet. Dadurch wird die gegenseitige Abschirmung der Kernladung zwischen Elektronen gemindert. Als Resultat spüren Elektronen mit parallelen Spins eine stärkere effiziente Kernladung und somit eine stärkere Anziehung zum Kern. Die Zunahme der elektrostatischen Anziehung zum Kern senkt die Gesamtenergie.

Die Austauschenergie  $E_{ex}$  ist eine quadratische Funktion und nimmt mit der Zahl paralleler Spins rasch zu ( $K$  stellt die Austauschenergie für 2 Elektronen dar):

$$E_{ex} = \sum \frac{N(N-1)}{2} K$$

Halbgefüllte Unterschalen besitzen die maximale Zahl paralleler Spins und somit die maximale Austauschenergie. Deshalb sind sie bekanntlich besonders stabil. Die Paarbildungsenergien für einige  $3d$ -Metallionen sind in  $\text{kJ mol}^{-1}$  (und  $\text{cm}^{-1}$ ) in Abb. 3.3 angegeben.

Abb. 3.3 Paarbildungsenergien für einige  $3d$ -Metallionen in  $\text{kJ mol}^{-1}$  (und  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a</sup>

	Ion	$P_C$	$P_{ex}$	$P_{ges}$
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	71.2 (5950)	173.1 (14475)	244.3 (20425)
	$\text{Mn}^{3+}$	87.9 (7350)	213.7 (17865)	301.6 (25215)
$d^5$	$\text{Cr}^+$	67.3 (5625)	144.3 (12062)	211.6 (17687)
	$\text{Mn}^{2+}$	91.0 (7610)	194.0 (16215)	285.0 (23825)
	$\text{Fe}^{3+}$	120.2 (10050)	237.1 (19825)	357.4 (29875)
$d^6$	$\text{Mn}^+$	73.5 (6145)	100.6 (8418)	174.2 (14563)
	$\text{Fe}^{2+}$	89.2 (7460)	139.8 (11690)	229.1 (19150)
	$\text{Co}^{3+}$	113.0 (9450)	169.6 (14175)	282.6 (23625)
$d^7$	$\text{Fe}^+$	87.9 (7350)	123.6 (10330)	211.5 (17680)
	$\text{Co}^{2+}$	100 (8400)	150 (12400)	250 (20800)

<sup>a</sup>  $P_C$  = coulombsche Energie,  $P_{ex}$  = Austauschenergie,  $P_{ges}$  = gesamte Paarbildungsenergie

Die angegebenen Werte (siehe Huheey, Tab. 11.4) gelten für die freien Ionen. In komplexierten Ionen sind sie immer kleiner, weil  $d$ -Metallorbitale sich wegen der Überlappung mit den Ligandenorbitalen ausdehnen. Dies ist ein Effekt der Kovalenz der koordinativen Bindung, die die KFT nicht explizit berücksichtigt (wie oben besprochen), und wird *nephelauxetischer Effekt* genannt (aus dem Griechischen für "Wolke" ( $\nu\epsilon\phi\epsilon\lambda\iota$ ) und "Zunahme" ( $\alpha\upsilon\zeta\eta\sigma\iota\varsigma$ )).

Der nephelauxetische Effekt gibt Einsicht in die Kovalenz der koordinativen Bindung und wird eingehend und quantitativ in Kap. 5 besprochen, weil er zusammen mit  $\Delta_o$  bestimmt wird. Qualitativ kann man hier anmerken, dass Komplexe mit vorwiegend ionischen Bindungen wesentlich kleinere nephelauxetische Effekte geben als solche mit eher kovalenten Bindungen (das Thema Kovalenz wird in den Kap. 4 und 5 vertieft). Deshalb sind die Werte in Abb. 3.3 nur grobe Richtwerte und ermöglichen keine genaue Prognose über den Spinzustand eines Komplexes.

Abb. 3.3 zeigt, dass  $d^5$ -Elemente die grössten Paarbildungsenergien besitzen. Die Erklärung dafür ist, dass der Wechsel von high- zu low-spin- $d^5$  den grössten Verlust an Austauschenergie verursacht. Deshalb sind viele  $d^5$ -Komplexe, z. B. von Mn(II) oder Fe(III), high-spin.

### 3.9 LFSE für high- und low-spin $d^4$ - bis $d^7$ - $O_h$ -Komplexe

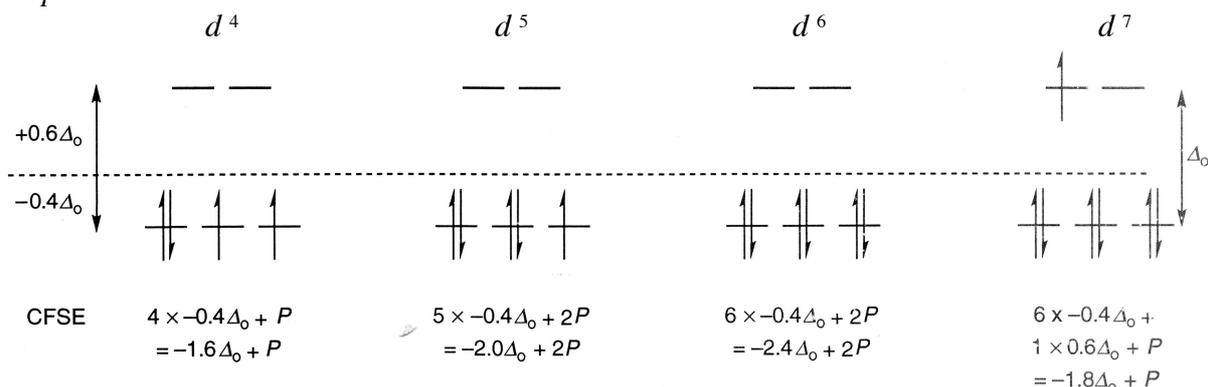
Die Unterscheidung zwischen high- und low-spin besteht nur für die Elektronenkonfigurationen von  $d^4$  bis  $d^7$ , die in diesem Abschnitt besprochen werden. Für alle andere Konfigurationen gibt es nur eine einzige Art, um die Elektronen in den  $d$ -Orbitalen zu verteilen. Wie in Abschnitt 3.7 besprochen, werden low-spin-Komplexe gebildet, wenn  $\Delta_o > P$ . Wenn  $\Delta_o < P$ , sind high-spin-Konfigurationen stabiler, weil die Ligandenfeldstabilisierungs-Energie kleiner ist als für die Elektronenpaarung erforderliche Energie.

Der Spinzustand des Komplexes (d.h. entweder high- oder low-spin) ist massgebend für die Ligandenfeldstabilisierung. Low-spin-Komplexe haben die höchsten LFSE-Werte.

Die LFSE nimmt von low-spin- $d^4$  bis zu low-spin- $d^6$  zu, weil nur die energetisch tief liegenden  $t_{2g}$ -Orbitale besetzt werden. Die grösste LFSE ( $= -2.4 \Delta_o$ ) hat die ls  $d^6$ -Konfiguration, weil alle  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitale voll besetzt bzw. leer sind.

Ab der ls  $d^7$ -Konfiguration nimmt die LFSE ab, weil ein Elektron sich in einem energiereichen  $e_g$ -Orbital befindet:

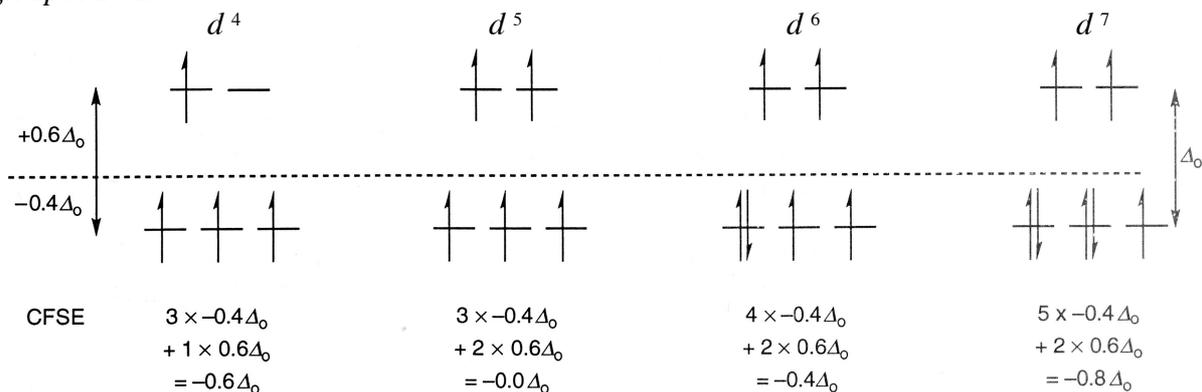
Low-spin  $d^4$ - $d^7$



Im Prinzip sollte man die Paarbildungsenergien  $P$  in der Bestimmung der LFSE berücksichtigen. Da aber  $P$  kleiner ist als  $\Delta_o$  (oder sogar  $P \ll \Delta_o$ ), werden die  $P$ -Werte routinemässig vernachlässigt. Man beachte, dass die LFSE für ls  $d^6$ -Komplexe ( $= -2.4 \Delta_o + 2 P$ ) nur  $2 P$  enthält, weil nur im Übergang von hs- zum ls-Zustand nur zwei Elektronenpaare gebildet werden!

Wenn die Bedingung  $\Delta_o > P$  nicht erfüllt ist, werden high-spin-Komplexe gebildet. Anders als in der low-spin-Reihe nimmt die LSFE schon ab high-spin- $d^4$  ab, weil ein  $e_g$ -Orbital besetzt wird:

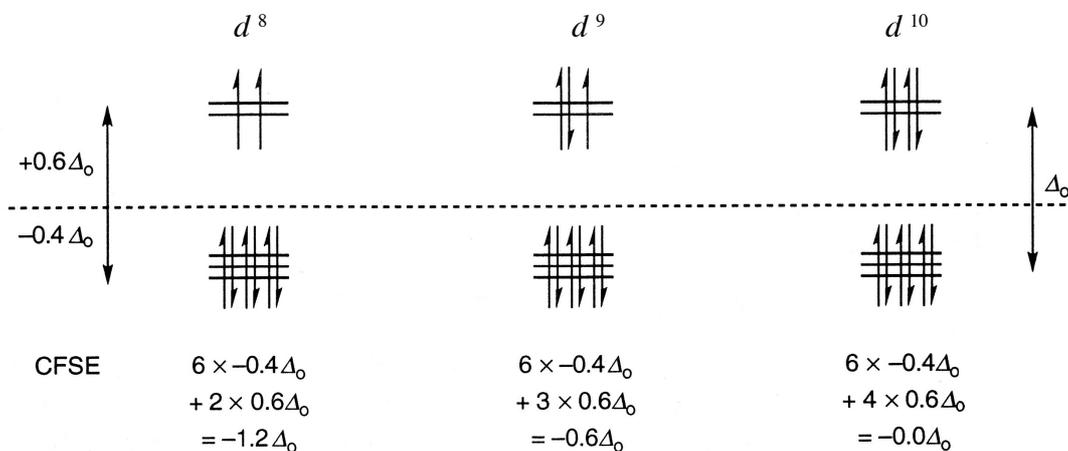
High-spin  $d^4$ - $d^7$



Für die  $hs\ d^5$ -Konfiguration gilt  $LFSE = 0$ , was weitgehende Konsequenzen hat (siehe 3.26–3.28 und Kap. 4). Ab  $hs\ d^6$  nimmt die LFSE wieder zu, bleibt aber wesentlich geringer als in der low-spin-Reihe.

### 3.9 LFSE für $d^8$ - bis $d^{10}$ -Komplexe

Ab  $d^8$  gibt es keine Unterscheidung zwischen high- und low-spin:



Die LFSE erreicht ein zweites Maximum bei  $d^8$  und nimmt danach wieder ab, weil Elektronen in die energiereichen  $t_{2g}$ -Orbitale eingefüllt werden. In der Tat sind oktaedrische  $d^8$ -Komplexe wie  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  stabil – vorausgesetzt, dass keine Starkfeldliganden vorliegen (der Effekt der Liganden wird in 3.11 besprochen). Mit Starkfeldliganden, die die Energie der  $eg$ -Orbitale ansteigen lässt, findet eine strukturelle Umwandlung statt, die die Gesamtenergie absenkt (siehe 3.15). In Kap. 6 wird ein Effekt besprochen (Jahn-Teller-Verzerrung), der  $d^9$ - (und  $hs\ d^4$ )-Komplexe stabilisiert.

Wie für  $d^0$  liefert die KFT keine nützliche Aussage betreffend die Stabilität der zahlreichen  $d^{10}$ -Komplexe. Dass die LFSE gleich null ist, impliziert nicht, dass  $d^{10}$ -Komplexe nicht stabil sind, sondern nur, dass die  $nd$ -Orbitale des Metalls an der  $\sigma$ -Bindung nicht beteiligt sind. Dies ist aber unbedenklich. Wie im VB-Ansatz (Kap. 1) besprochen, sind alle diese Komplexe vierfach-koordiniert mit einer tetraedrischen Struktur und  $sp^3$ -Hybridisierung. Somit reichen die  $(n+1)$ - $s$ - und  $(n+1)$ - $p$ -Metallorbitale für die M–L-Bindungen vollständig aus (das Thema wird in Kap. 4 vertieft).

### 3.10 Starkes und schwaches Feld: Bestimmende Faktoren

Um allgemeine Trends zu erkennen, fasst die Tabelle in Abb. 3.4 zusammen, wie schwache bzw. starke Ligandenfelder oktaedrischer Symmetrie die Elektronenkonfiguration des Zentralatoms und die LFSE beeinflussen.

Wenn  $\Delta_o < P$  spricht man von schwachem Feld, was in high-spin-Komplexe resultiert. In einem schwachen Ligandenfeld (linke Spalte) liegt das Metall-Ion in einem high-spin-Zustand vor. Die LFSE zeigt zwei relative Maxima ( $1.2\ \Delta_o$ ) bei  $hs\ d^3$  und  $hs\ d^8$ .

In einem starken Ligandenfeld gibt es nur ein LFSE-Maximum ( $2.4\ \Delta_o$ ) bei  $ls\ d^6$ . Solche Komplexe sind low-spin und besonders stabil (und inert, siehe 3.28).

Bis jetzt wurde lediglich definiert, dass ein Ligandenfeld stark ist, wenn  $\Delta_o > P$  ist. Noch unbeantwortet ist die Frage nach den Faktoren, die bestimmen, ob das Ligandenfeld stark oder schwach ist.

Es sei vorweggesagt: Die high/low-spin-Frage ist nur für  $3d$ -Metalle relevant. Die Paarbildungsenergien  $P$  nehmen stark mit der Hauptquantenzahl  $n$  ab und sind für  $4d$ - und  $5d$ -Metalle immer kleiner als  $\Delta_o$ . Somit sind alle Komplexe der  $4d$ - und  $5d$ -Metalle low-spin.

Abb. 3.4 Elektronenkonfiguration und LFSE in schwachen und starken  $O_h$ -Ligandenfeldern

Schwachtes Feld				Starkes Feld			
$d^n$	Konfigurationen	Ungepaarte Elektronen	LFSE	$d^n$	Konfigurationen	Ungepaarte Elektronen	LFSE
$d^1$	$t_{2g}^1$	1	$0.4\Delta_o$	$d^1$	$t_{2g}^1$	1	$0.4\Delta_o$
$d^2$	$t_{2g}^2$	2	$0.8\Delta_o$	$d^2$	$t_{2g}^2$	2	$0.8\Delta_o$
$d^3$	$t_{2g}^3$	3	$1.2\Delta_o$	$d^3$	$t_{2g}^3$	3	$1.2\Delta_o$
$d^4$	$t_{2g}^3e_g^1$	4	$0.6\Delta_o$	$d^4$	$t_{2g}^4$	2	$1.6\Delta_o$
$d^5$	$t_{2g}^3e_g^2$	5	$0.0\Delta_o$	$d^5$	$t_{2g}^5$	1	$2.0\Delta_o$
$d^6$	$t_{2g}^4e_g^2$	4	$0.4\Delta_o$	$d^6$	$t_{2g}^6$	0	$2.4\Delta_o$
$d^7$	$t_{2g}^5e_g^2$	3	$0.8\Delta_o$	$d^7$	$t_{2g}^6e_g^1$	1	$1.8\Delta_o$
$d^8$	$t_{2g}^6e_g^2$	2	$1.2\Delta_o$	$d^8$	$t_{2g}^6e_g^2$	2	$1.2\Delta_o$
$d^9$	$t_{2g}^6e_g^3$	1	$0.6\Delta_o$	$d^9$	$t_{2g}^6e_g^3$	1	$0.6\Delta_o$
$d^{10}$	$t_{2g}^6e_g^4$	0	$0.0\Delta_o$	$d^{10}$	$t_{2g}^6e_g^4$	0	$0.0\Delta_o$

### 3.11 Wovon hängt $\Delta_o$ ab?

Die Tabelle in Abb. 3.5 (nächste Seite) fasst die  $\Delta_o$ -Werte ausgewählter Komplexe zusammen. Aus diesen Daten kann man die vier Faktoren erkennen, die die Grösse von  $\Delta_o$  bestimmen:

- Oxidationsstufe des Metalls
- Hauptquantenzahl  $n$
- Zahl der Liganden und Koordinationsgeometrie
- Art der Liganden (spektrochemische Reihe)

#### Oxidationsstufe des Metalls

$\Delta$  nimmt mit zunehmender Oxidationszahl (oder Ladung des Komplexes) zu. Beispiele davon sind die Cr(IV)- und Cr(III)-Komplexe  $[\text{CrF}_6]^{n-}$ , sowie die Co(IV)- und Co(III)-Spezies  $[\text{CoF}_6]^{n-}$  ( $n = 2$  oder  $3$ ). In der Diskussion von MO-LCAO wird man verstehen, dass dieser Trend aus der Zunahme der Kovalenz mit der Oxidationszahl entsteht.

#### Hauptquantenzahl $n$

Die  $\Delta$ -Werte nehmen mit zunehmender Hauptquantenzahl  $n$  zu. Ein klassisches Beispiel bieten  $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) an. Die grösste Zunahme (etwa 30%) nimmt zwischen  $3d$ - und  $4d$ -Metallen statt. Dies ist im Einklang mit der Beobachtung, dass nur  $3d$ -Metalle high-spin-Komplexe bilden. Zwischen  $4d$ - und  $5d$ -Metallen ist die Zunahme signifikant, aber wesentlich kleiner (15% etwa). Im MO-LCAO wird man diesen Trend als Zeichen von stärkeren M-L-Bindungen bei schwereren Metallen deuten.

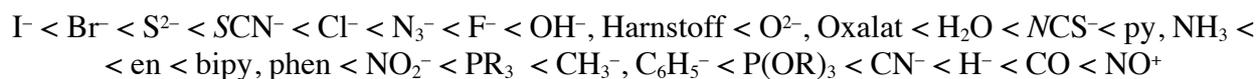
#### Zahl der Liganden und Koordinationsgeometrie

Die  $\Delta$ -Werte hängen von der Koordinationszahl ab und nehmen mit zunehmender Ligandenanzahl zu. Wie in 3.13 besprochen, beträgt die Ligandenfeldaufspaltung in tetraedrischen Komplexen nur  $\frac{4}{9}$  des  $\Delta_o$ -Wertes. Repräsentative Beispiele sind  $[\text{VCl}_6]^{2-}$  und  $[\text{VCl}_4]$ .

#### Art der Liganden (Spektrochemische Reihe)

Die Natur der Liganden beeinflusst die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta$  sehr stark. Es gibt sehr viele

quantitative Daten darüber, die aus Elektronenspektren (UV-VIS) gewonnen wurden (deshalb "spektrochemisch"). Diese zeigen, dass  $\Delta$  in dieser Reihenfolge zunimmt:



Diese sog. *spektrochemische Reihe* ist eine der bedeutendsten Errungenschaften der KFT, weil sie ermöglicht vorherzusagen, ob mit bestimmten Liganden einen high- oder low-spin Komplex zu erwarten ist.

Abb. 3.5 *Ligandenfeldauspaltungen repräsentativer Übergangsmetall-Komplexe*

Komplex	Oxidationsstufe des Metalls	Symmetrie	$\Delta$ (cm <sup>-1</sup> )
[VCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	4	<i>O<sub>h</sub></i>	15 400
[VCl <sub>4</sub> ]	4	<i>T<sub>d</sub></i>	7 900
[CrF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	4	<i>O<sub>h</sub></i>	22 000
[CrF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	3	<i>O<sub>h</sub></i>	15 060
[Cr(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	3	<i>O<sub>h</sub></i>	17 400
[Cr(en) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	3	<i>O<sub>h</sub></i>	22 300
[Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	3	<i>O<sub>h</sub></i>	26 600
[Mo(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	3	<i>O<sub>h</sub></i>	26 000
[MnF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	4	<i>O<sub>h</sub></i>	21 800
[TcF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	4	<i>O<sub>h</sub></i>	28 400
[ReF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	4	<i>O<sub>h</sub></i>	32 800
[Fe(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	3	<i>O<sub>h</sub></i>	14 000
[Fe(ox) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	3	<i>O<sub>h</sub></i>	14 140
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	3	<i>O<sub>h</sub></i>	35 000
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	2	<i>O<sub>h</sub></i>	32 200
[Ru(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	3	<i>O</i>	28 600
[Ru(ox) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	3	<i>O<sub>h</sub></i>	28 700
[Ru(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	2	<i>O<sub>h</sub></i>	19 800
[Ru(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	2	<i>O<sub>h</sub></i>	33 800
[CoF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	4	<i>O<sub>h</sub></i>	20 300
[CoF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	3	<i>O<sub>h</sub></i>	13 100
[Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	3	<i>O<sub>h</sub></i>	20 760
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	3	<i>O<sub>h</sub></i>	22 870
[Co(en) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	3	<i>O<sub>h</sub></i>	23 160
[Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	2	<i>O<sub>h</sub></i>	9 200
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	2	<i>O<sub>h</sub></i>	10 200
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	2	<i>T<sub>d</sub></i>	5 900
[RhF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	4	<i>O<sub>h</sub></i>	20 500
[Rh(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	3	<i>O<sub>h</sub></i>	27 200
[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	3	<i>O<sub>h</sub></i>	34 100
[IrF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	4	<i>O<sub>h</sub></i>	27 000
[Ir(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	3	<i>O<sub>h</sub></i>	41 200

Selbstverständlich hängt aber die Treffsicherheit der Prognose auch von den anderen Faktoren ab (siehe oben). Trotzdem hat die spektroskopische Reihe eine fundamentale Bedeutung als Planungshilfe für die Synthese von Komplexen: Will man low-spin-3d-Komplexe herstellen, dann soll man sog. Starkfeldliganden verwenden, z.B. Phosphine oder CO.

Anfänger der Koordinationschemie sollen sich von dem Umfang der spektrochemischen Reihe nicht blenden lassen. Es ist einfach, sich diesen Trend einzuprägen, weil er hauptsächlich von der

Natur der Donor-Atome bestimmt wird. So haben Halogenidoliganden das kleinste Ligandenfeld, gefolgt von Sauerstoff-Donoren. Die Brücke zwischen Schwachfeld- und Mittelfeld Liganden sind Stickstoff-Donoren. Phosphine sind die ersten Starkfeldliganden, gefolgt von C-Donoren (Alkyl- und Aryl-Liganden, Cyanid). Hydrid, Carbonyl und Nitrosyl gehören zu den Liganden, die die grössten  $\Delta_o$ -Werte verursachen.

Die obige spektrochemische Reihe enthält nur Liganden, die in dieser Abhandlung besprochen werden und ist somit nicht vollständig (es fehlen z.B. Carben- und Isonitril-Liganden).

Wie für die Korrelation zwischen  $\Delta_o$  und Hauptquantenzahl wird man im MO-LCAO erkennen, dass die spektrochemische Reihe die Energie der M-L-Bindungen widerspiegelt.

### 3.12 M- und L-Beiträge zu $\Delta$

Die in 3.11 besprochenen Trends kann man quantitativ erfassen. Der Wert von  $\Delta_o$  kann näherungsweise als Produkt zweier unabhängiger Faktoren  $f$  und  $g$  erhalten werden (Abb. 3.6):

$$\Delta_o = f \times g$$

Abb. 3.6 Ausgewählte  $f$ - und  $g$ -Werte in kK ( $=1000 \text{ cm}^{-1}$ ) (koordinierte Atome fett gedruckt)

Ligand	$f$ -Faktor	Metallion	$g$ -Faktor
Br <sup>-</sup>	0.72	Mn(II)	8.0
SCN <sup>-</sup>	0.73	Ni(II)	8.7
Cl <sup>-</sup>	0.78	Co(II)	9
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.83	V(II)	12.0
F <sup>-</sup>	0.9	Fe(III)	14.0
ox = C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.99	Cr(III)	17.4
H <sub>2</sub> O	1.00	Co(III)	18.2
NCS <sup>-</sup>	1.02	Ru(II)	20
gly <sup>-</sup> = NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.18	Mn(IV)	23
py = C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	1.23	Mo(III)	24.6
NH <sub>3</sub>	1.25	Rh(III)	27.0
en = NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1.28	Tc(IV)	30
bpy = 2,2'-Bipyridyl	1.33	Ir(III)	32
CN <sup>-</sup>	1.7	Pt(IV)	36

Die Werte für  $f$  und  $g$  werden empirisch aus  $\Delta_o$ -Daten ermittelt. Die Grösse  $f$  gibt die Feldstärke eines Liganden relativ zu Wasser an ( $f(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 \text{ kK}$ ). Man beachte, dass die  $f$ -Werte der Liganden im Einklang mit der qualitativen Aufstellung der spektrochemischen Reihe sind.

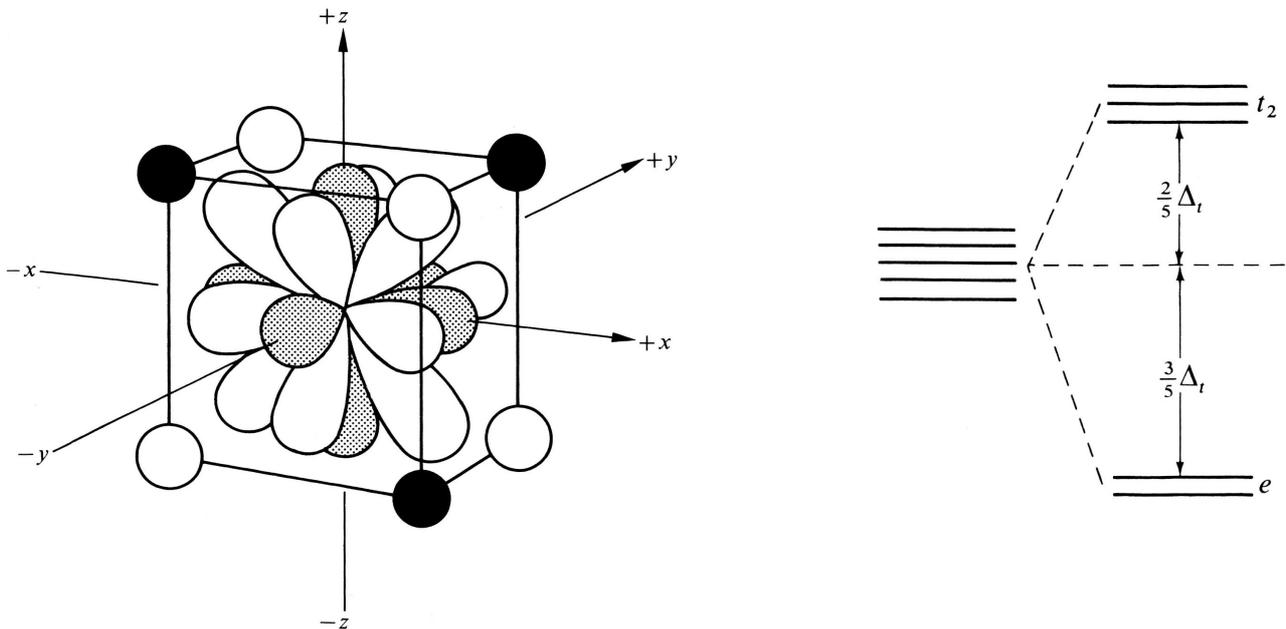
Der  $g$ -Faktor ist eine charakteristische Grösse des betreffenden Metallions in einem bestimmten Oxidationszustand. Auch hier bestätigen die Zahlenwerte die qualitativen Überlegungen vom Abschnitt 3.11. Man beachte die  $g$ -Werte für Mn(II) und Mn(IV) (8.0 bzw. 23 kK). Analoges gilt für Co(II) und Co(III) (9 bzw. 18.2 kK). Beide Effekte zeigen, wie  $\Delta_o$  mit der Oxidationszahl zunimmt. Der Effekt der Hauptquantenzahl kann man auch für Co(III), Rh(III) und Ir(III) beobachten (18.2 bzw. 27.0 und 32 kK).

### 3.13 Tetraedrische Komplexe: Ligandenfeld-Effekte

Nach den sechsfach-koordinierten oktaedrischen Komplexen werden vierfach-koordinierte Komplexe besprochen. Diese sind entweder tetraedrisch ( $T_d$ -Punktgruppe) oder quadratisch-planar ( $D_{4h}$ -Symmetrie). Obwohl beide vierfach-koordiniert, unterscheiden sich diese Klassen von Komplexen stark voneinander (siehe unten).

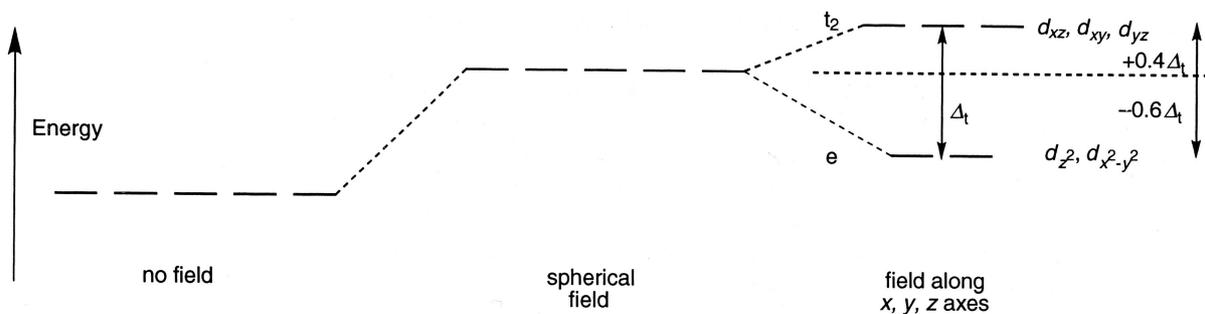
Die KFT-Behandlung tetraedrischer Komplexe befolgt die gleichen Prinzipien, die für oktaedrische Komplexe verwendet wurden. Zuerst wählt man das passende Koordinatensystem. Dafür bieten

sich die  $S_4$ -Achsen an, die ein kartesisches Koordinatensystem bilden. Die Verwandtschaft des Tetraeders mit dem Würfel ist auch hier hilfreich. Einen tetraedrischen Komplex erhält man durch abwechselnde Entfernung von vier Liganden aus einem kubischen Komplex:



$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$E$	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$

Ähnlich wie in oktaedrischen Komplexen sind die  $d$ -Orbitale in zwei Sätze unterteilt,  $t_2$  und  $e$  (die "g"-Bezeichnung entfällt, weil die  $T_d$ -Punktgruppe nicht zentrosymmetrisch ist). Ein sehr wichtiger Unterschied zu oktaedrischen Komplexen ist aber, dass kein  $d$ -Orbital gegen einen Liganden ausgerichtet ist. Den kleinsten Abstand zu den Liganden ( $0.5 a$ ) haben die  $t_2$ -Orbitale ( $xy, xz, yz$ ) ( $a =$  Kantenlänge). Die Entfernung der  $e_g$ -Orbitale (z.B.  $x^2-y^2$ ) zu den Liganden ist gleich der Hälfte der Flächendiagonale des Würfels und somit  $0.71 a$ . Diese quantitativen Angaben zeigen, dass die Effekte des tetraedrischen Ligandenfeldes auf  $e$ - bzw.  $t_2$ -Orbitale weit weniger unterschiedlich sind als in oktaedrischen Komplexen. In der Tat beträgt die Ligandenfeldaufspaltung im tetraedrischen Feld lediglich  $4/9 \Delta_0$ :

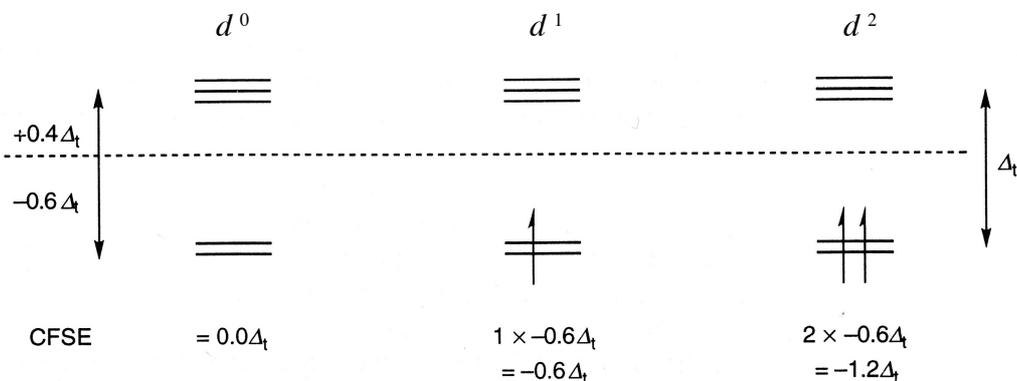


Eine zusätzliche Differenz zu oktaedrischen Komplexen ist, dass die  $t_2$ -Orbitale (und nicht  $z^2$  und  $x^2-y^2$ ) die grösste Interaktion mit den Liganden erfahren. Demzufolge, ist die Reihenfolge der Energien der  $e$ - und  $t_2$ -Orbitale in tetraedrischen Komplexen umgekehrt als die der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -

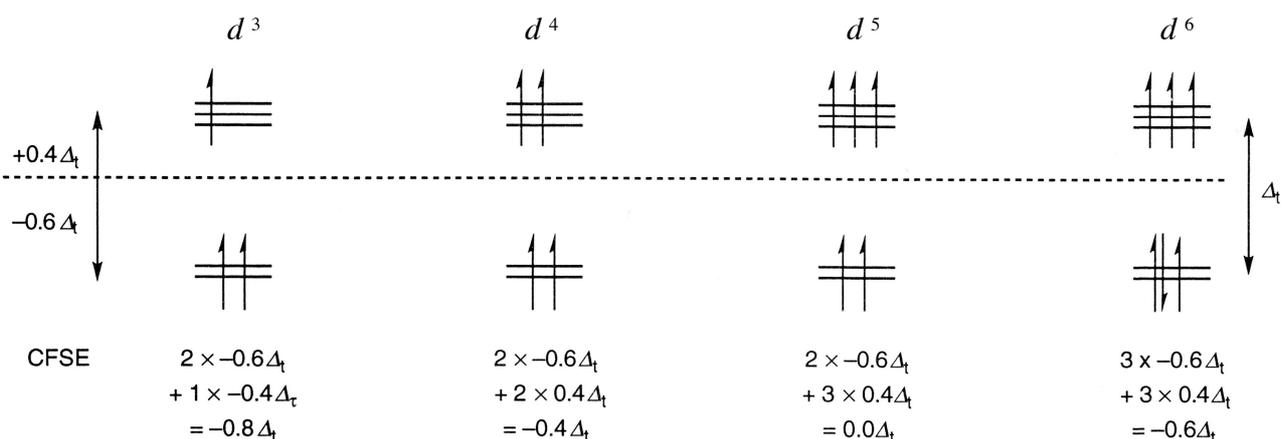
Orbitale in oktaedrischen Komplexen. Auch für tetraedrische Komplexe nutzt die KFT den Kugelfeld-Formalismus (siehe 3.2).

### 3.14 Tetraedrische Komplexe: Ligandenfeldstabilisierungsenergie

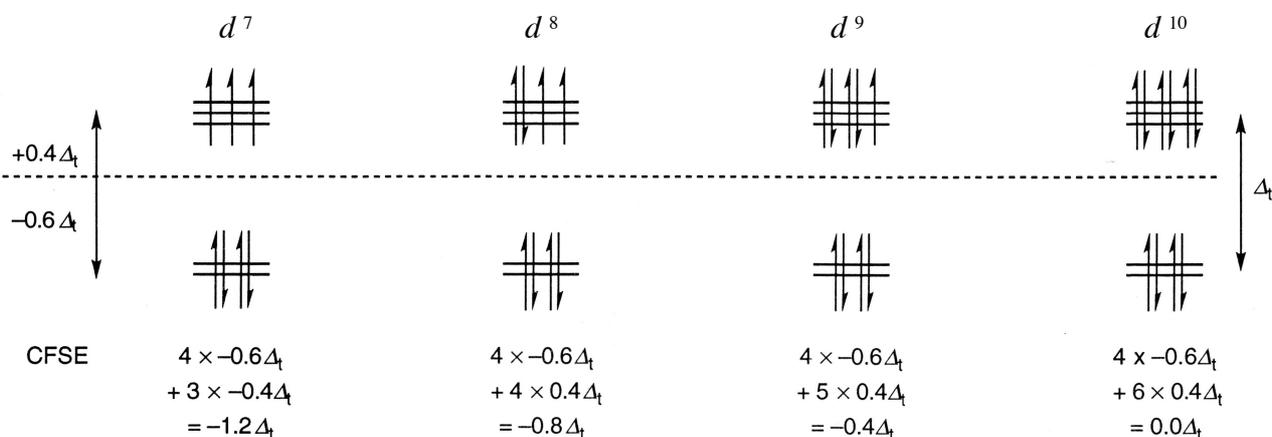
In tetraedrischen Komplexen nimmt die LFSE bis zur  $d^2$ -Konfiguration zu, wo sie  $-1.2 \Delta_t$  beträgt:



Da  $\Delta_t$  lediglich etwa die Hälfte von  $\Delta_o$  beträgt, ist es immer kleiner als die Paarbildungsenergie. Somit sind alle tetraedrische Komplexe high-spin:



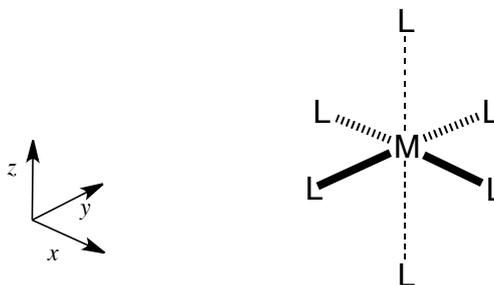
Die LFSE nimmt ab der  $d^3$ -Konfiguration ab, erlischt bei  $d^5$ -Komplexen, nimmt ab  $d^6$  wieder zu, und erreicht ein zweites relatives Maximum bei  $d^7$  (LFSE =  $-1.2 \Delta_t$ ):



Wie schon erwähnt sind tetraedrische Komplexe allgemein high-spin-Komplexe – bis auf einige wenige Ausnahmen wie  $[\text{Co}(\text{1-norbornyl})_4]$ , der ein  $ls\ d^5$ -Komplex ist.

### 3.15 Quadratisch-planare Komplexe

Eine quadratisch-planaren Komplex kann man in einem Gedankenexperiment aus einem oktaedrischen Komplex durch Entfernung zweier *trans* stehenden Liganden bilden. Dadurch wird die Symmetrie des von  $O_h$  auf  $D_{4h}$  gesenkt:



Den Effekt auf die Entartung der  $d$ -Orbitale kann man in der  $D_{4h}$ -Charaktertafel ablesen.

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0		$z$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$(x, y)$	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		

Die Entartung der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitale des oktaedrischen Komplexes ist in der  $D_{4h}$ -Punktgruppe mehrheitlich aufgehoben:

$$\begin{array}{lcl}
 O_h & & D_{4h} \\
 e_g: (d(x^2-y^2), d(z^2)) & \rightarrow & a_{1g}: d(z^2) \quad b_{1g}: d(x^2-y^2) \\
 t_{2g}: (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) & \rightarrow & b_{2g}: d_{xy} \quad e_g: (d_{xz}, d_{yz})
 \end{array}$$

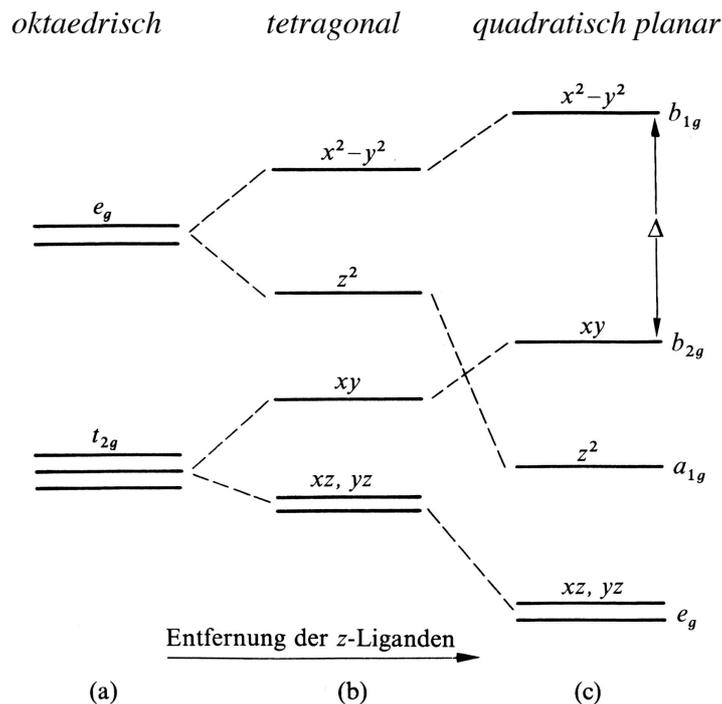
Die Gruppentheorie besagt aber nur, dass die Entartung aufgehoben wird, nicht aber, in welche Richtung sich die Energien der Orbitale ändern. Dazu muss man die Annahmen der KFT anwenden (siehe unten).

Es ist lehrreich, einen oktaedrischen Komplex kontinuierlich zu verzerren, in dem beide Liganden entlang der  $z$ -Achse allmählich entfernt werden. Eine solche Verzerrung nennt man tetragonal, weil dadurch die Symmetrie von oktaedrisch zu tetragonal gesenkt wird. Somit liefert dieses Gedankenexperiment eine *qualitative* energetische Reihenfolge der  $d$ -Orbitale für *trans*-disubstituierte oktaedrische Komplexe *trans*- $[MX_2Y_4]$  sowie für quadratisch-planare Komplexe.

Durch die Dehnung eines oktaedrischen Komplexes entlang der  $z$ -Achse werden die Energien aller Orbitale mit  $z$ -Komponente gesenkt. Diese sind  $z^2$ ,  $xz$  und  $yz$ . Die zwei letzteren Orbitale bleiben entartet ( $e_g$  in  $D_{4h}$ ). Die Veränderung der Energieniveaus bei einer tetragonalen Verzerrung (b) und bis zum Grenzfall der quadratisch-planaren Koordination (c) ist in Abb. 3.7 dargestellt.

Als Folge des Kugelfeld-Formalismus werden die Energien der Orbitale in der  $x,y$ -Ebene angehoben. Deshalb geht man in der KFT davon aus, dass durch das Entfernen der Liganden entlang der  $z$ -Achse die Energie des  $z^2$ -Orbitals unterhalb der Energie des  $xy$ -Orbitals fällt. In der Diskussion von MO-LCAO (Kap. 4) wird es ersichtlich werden, dass dies nicht immer zutrifft und wieso.

Abb. 3.7 Gedankenexperiment zur Plausibilisierung der  $D_{4h}$ -Energieniveaus



Man beachte, dass die geometrische Anordnung der  $x^2-y^2$ - und  $xy$ -Orbitale in oktaedrischen und quadratisch-planaren Komplexen die gleiche ist. Deshalb kann man argumentieren, dass ihre Energiedifferenz  $\Delta_0$  entspricht. Es ist offensichtlich, dass das  $x^2-y^2$ -Orbital die bei weitem höchste Energie besitzt. Daher sind quadratisch-planare Komplexe nur stabil, wenn das  $x^2-y^2$ -Orbital unbesetzt ist. Im Gegenteil verursacht die Besetzung der anderen vier Orbitale keine übermäßige Destabilisierung. Demzufolge eignet sich diese Geometrie besonders gut für die  $d^8$ -Elektronenkonfiguration. Einige wenige  $d^7$  quadratisch-planare Komplexe sind aber ebenfalls bekannt,  $d^6$  Komplexe mit dieser Geometrie sind extrem selten.

Das Gedankenexperiment in Abb. 3.7 ist nützlich, um die strukturellen Unterschiede zwischen  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  und seinen Pd(II)- und Pt-Analoga nachzuvollziehen. Wie schon erwähnt ist der Ni(II)-Aquakomplex  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  oktaedrisch. Ni(II) ist ein  $3d$ -Metall in niedrigem Oxidationszustand, und die Aqua-Liganden sind Schwachfeldliganden. Somit sind drei Bedingungen für ein schwaches Ligandenfeld erfüllt. Deshalb ist die Energie des  $x^2-y^2$ -Orbitals nicht übermäßig hoch. In den schwereren Analoga  $[\text{Pd}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  und  $[\text{Pt}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  verursachen die  $4d$ - und  $5d$ -Ionen eine wesentlich höhere Ligandenfeldaufspaltung. Deshalb wird es energetisch ungünstig, das  $x^2-y^2$ -Orbital zu besetzen. Durch Dissoziation der axialen Liganden kann aber die  $z^2$ -Energie stark abgesenkt werden, und die Pd(II)- und Pt(II) Aquakomplexe nehmen die quadratisch-planare Geometrie an.

Das obige Beispiel verdeutlicht, dass quadratisch-planare Komplexe nur stabil sind, wenn die low-spin-Konfiguration erreicht wird. Da die Energiedifferenz zwischen den  $xy$ - und  $x^2-y^2$ -Orbitalen  $\Delta_0$  entspricht, ist es nachvollziehbar, dass Spin-Paarung mit Pd(II) und Pt(II) stattfindet ( $\Delta_0 > P$ ), nicht aber mit Ni(II), weil für  $3d$ -Ionen  $\Delta_0$  viel kleiner ist. Wie üblich wird man im MO-LCAO verstehen, wieso die Energie vom  $x^2-y^2$ -Orbital so viel höher ist als die der anderen  $d$ -Orbitale.

### 3.16 $d^8$ -Komplex: Quadratisch-planar oder Tetraedrisch?

Wie oben besprochen, quadratisch-planare Komplexe werden nur in der low-spin-Konfiguration gebildet. Da für alle  $4d$ - und  $5d$ -Ionen  $\Delta_0 > P$  gilt, sind alle vierfach-koordinierten Komplexe dieser Ionen quadratisch planar. Somit stellt sich nur bei  $d^8$ -Ionen der  $3d$ -Metalle (z.B. Co(I), Ni(II)) die

Frage, ob sie tetraedrisch oder quadratisch planar sind. Diese Frage kann aus zwei unterschiedlichen Perspektiven gestellt werden.

Wenn ein vierfach-koordinierter  $d^8$ -Komplex eines  $3d$ -Metalls vorliegt, stellt sich die Frage seiner Geometrie. Diagnostisch sind die magnetischen Eigenschaften (siehe VB-Ansatz in 1.13 und Abschnitte 3.19–3.24). Messungen der magnetischen Suszeptibilität geben Auskunft darüber, ob und wie viele ungepaarte Elektronen der Komplex enthält. Zeigt die Messung, dass zwei ungepaarte Elektronen vorliegen, dann ist der Komplex tetraedrisch und besitzt die  $e^4 t_2^4$ -Konfiguration, die zwei ungepaarte Elektronen enthält (siehe 3.14).

Die Farbe des Komplexes ist ebenfalls informativ: Da die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_t$  eher klein ist, werden Photonen niedriger Energie absorbiert, also etwa im roten oder orangen Bereich. Daher sind solche Komplexe grün oder blau.

Diamagnetische vierfach-koordinierte Komplexe von  $d^8$ -Ionen müssen quadratisch planar sein, weil nur in der  $e_g^4 a_{1g}^2 b_{2g}^2$ -Konfiguration alle Elektronen gepaart sind (Abb. 3.7). Die elektronischen Übergänge finden hier zwischen dem voll besetzten  $xy$ - und dem unbesetzten  $x^2-y^2$ -Orbital statt. Die Energiedifferenz zwischen diesen Orbitalen entspricht  $\Delta_o$  (siehe oben) und ist somit wesentlich grösser als in tetraedrischen Komplexen. Dementsprechend sind quadratisch planare Komplexe typischerweise gelb oder rot, weil sie hochenergetisches grünes, blaues oder violettes Licht absorbieren.

Die andere Perspektive ist die der synthetischen Chemiker, die einen quadratisch-planaren Komplex, z.B. von Co(I), herstellen wollen. Wie sollen sie vorgehen? Da Spinpaarbildung notwendig ist, werden sie Starkfeldliganden wählen, z.B. Phosphine, CO oder Hydrid.

Aus rein qualitativen Überlegungen ist es aber nicht möglich vorherzusagen, ob die Strategie aufgeht. Wenn die Bedingungen für Spin-Paarung ausserhalb vom  $x^2-y^2$ -Orbital (Starkfeldliganden,  $4d$ - oder  $5d$ -Metall oder hohe OZ) nicht erfüllt sind, ist die tetraedrische Struktur günstiger, weil die  $t_2$ -Orbitale in tetraedrischen Komplexen weniger destabilisiert sind als  $x^2-y^2$  in quadratisch-planaren Komplexen.

Eine weitere Unwägbarkeit entsteht aus der Tatsache, dass nicht nur elektronische Effekte (die Energien der Orbitale) eine Rolle spielen, sondern auch sterische Effekte. In tetraedrischen Komplexen ist der Winkelabstand zwischen den Liganden  $109.5^\circ$ , während er in quadratisch-planaren Komplexen  $90^\circ$  beträgt. Deshalb kann die Zunahme der sterischen Ansprüche der Liganden ("cone angle", siehe Kap. 4) zu einem Strukturwechsel von quadratisch-planar zu tetraedrisch führen.

Repräsentativ in dieser Hinsicht sind Ni(II)-Komplexe des Typs  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{R} = \text{Alkyl}$  oder  $\text{Aryl}$ ). Diese Komplexe befinden sich an der Grenze zwischen den high- und low-spin-Konfigurationen. Bescheidene Änderungen der elektronischen und sterischen Eigenschaften (z.B.  $\text{X} = \text{Bromid}$  statt  $\text{Chlorid}$ ,  $\text{R} = \text{Methyl}$  statt  $\text{Phenyl}$ ) reichen aus, um einen Strukturwechsel zwischen den tetraedrischen und quadratisch-planare Strukturen herbeizuführen.

### 3.17 Relative KFT-Energien der $d$ -Orbitale

Wie qualitativ für  $O_h$ ,  $T_d$  und  $D_{4h}$ -Komplexe vorgestellt, kann man die relativen Energien der  $d$ -Orbitale quantitativ für alle Koordinationsgeometrien berechnen. Die Resultate für die wichtigsten Strukturen sind in Abb. 3.8 zusammengefasst. Die Energie-Werte sind in  $10 D_q$  angegeben ( $10 D_q = \Delta_o$ ).

Selbstverständlich wäre es sinnlos, diese Zahlenwerte auswendig zu lernen. Trotzdem ist es ratsam, diese Tabelle zu Übungszwecken zu verwenden. Wegen der Vielfalt der Koordinationschemie wird in dieser Abhandlung darauf verzichtet, alle mögliche Strukturen zu besprechen. Dafür werden die meisten in den Übungen behandelt. Es ist deshalb empfehlenswert, die Tabelle in diesem Zusammenhang als Selbstkontrolle zu verwenden, und die darin enthaltenen Energiedaten anhand der jeweiligen Metall-Ligand-Interaktionen zu rationalisieren.

Abb. 3.8 Relative Energie der  $d$ -Orbitale in Ligandenfeldern unterschiedlicher Symmetrie <sup>a</sup>

KZ	Struktur	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
1	Linear <sup>b</sup>	5.14	-3.14	-3.14	0.57	0.57
2	Linear <sup>b</sup>	10.28	-6.28	-6.28	1.14	1.14
3	Trigonal <sup>c</sup>	-3.21	5.46	5.46	-3.86	-3.86
4	Tetraeder	-2.67	-2.67	1.78	1.78	1.78
4	Quadratisch-planar <sup>c</sup>	-4.28	12.28	2.28	-5.14	-5.14
5	Trigonale Bipyramide <sup>d</sup>	7.07	-0.82	-0.82	-2.72	-2.72
5	Quadratische Pyramide <sup>d</sup>	0.86	9.14	-0.86	-4.57	-4.57
6	Oktaeder	6.00	6.00	-4.00	-4.00	-4.00
6	Trigonales Prisma	0.96	-5.84	-5.84	5.36	5.36
7	Pentagonale Bipyramide	4.93	2.82	2.82	-5.28	-5.28
8	Würfel	-5.34	-5.34	3.56	3.56	3.56
8	Quadratisches Antiprisma	-5.34	-0.89	-0.89	3.56	3.56
9	ReH <sub>9</sub> -Struktur (s. Abb. 12.40)	-2.25	-0.38	-0.38	1.51	1.51
12	Ikosaeder	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

<sup>a</sup> Alle Energien in  $Dq$ ;  $10 Dq = \Delta_o$ .

<sup>b</sup> Liganden liegen auf der  $z$ -Achse.

<sup>c</sup> Liganden liegen in der  $xy$ -Ebene.

<sup>d</sup> Grundfläche der Pyramide liegt in der  $xy$ -Ebene.

Quelle: J. J. Zuckerman, *J. Chem. Educ.* **42**, 315 (1965) sowie R. Krishnamurthy und W. B. Schaap, *ibid.* **46**, 799 (1969).

Diese Tabelle zeigt, wie stark die Wechselwirkung zwischen Liganden und  $d$ -Orbitalen in den jeweiligen Strukturen sind. Darum übersteigt ihre Bedeutung den Rahmen der KFT. Sie wird in MO-LCAO hilfreich sein, um qualitative Energieschemata aufzubauen.

### 3.18 Anwendungen der KFT: Magnetismus, Kinetik, und mehr

In den nächsten Abschnitten werden die Anwendungen der KFT besprochen, mit der Ausnahme der Elektronenspektren, die im Kap. 5 behandelt werden. Die Erklärung der magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe ist bei Weitem die wichtigste darunter.

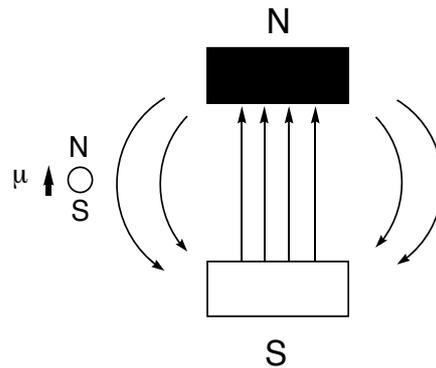
Es lohnt sich trotzdem, auch scheinbar bescheidenere Erscheinungen der Koordinationschemie zu betrachten, die durch die KFT erklärt werden können. Eine davon ist das kinetische Verhalten oktaedrischer Komplexe in der Ligandensubstitution. Aber auch die allgemeinen Trends der Ionenradien, Gitter- und Hydratationsenergien sowie die Effekte der Liganden auf Redox-Potenziale zeigen, dass die KFT in der Lage ist, mit wenig Aufwand ein allgemeines Bild der Koordinationschemie zu erzeugen.

### 3.19 Dia- und Paramagnetismus: Definitionen

#### *Diamagnetismus*

In einer *diamagnetischen* Substanz bilden alle Elektronen Spin-Paare. Deshalb besitzen solche Stoffe kein permanentes magnetisches Moment. Trotzdem reagieren diamagnetische Stoffe auf ein externes Magnetfeld. Wenn ein diamagnetischer Stoff in ein inhomogenes Magnetfeld gezogen wird, ändert das externe Magnetfeld  $B_0$  den Bahndrehimpuls der Elektronen. So wie in einer Leiter-schleife wird ein elektrischer Strom induziert, der ein Magnetfeld erzeugt, welches der Änderung des magnetischen Flusses entgegenwirkt (Lenzsche Regel).

Da das induzierte Feld gegen das externe Feld  $B_0$  ausgerichtet ist, ist das Magnetfeld schwächer in der Probe als ausserhalb:

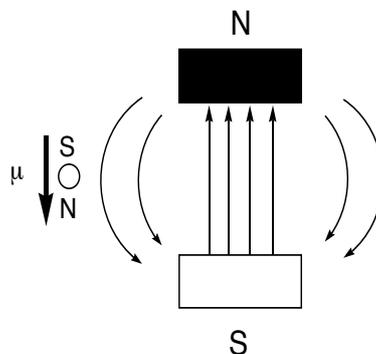


Man beachte, dass magnetische Kraftlinien immer geschlossen sind. Deshalb haben sie umgekehrte Ausrichtungen zwischen den Polen und ausserhalb des Magnets. Da das induzierte Magnetfeld in der Probe *gegen* das Magnetfeld *ausserhalb* des Magnets gerichtet ist, sind die magnetischen Pole in der Probe und im Magnet parallel, was zu einer abstossenden Kraft führt. Dies ist aber schwach, weil das in der Probe induzierte Magnetfeld schwach ist.

Der Diamagnetismus ist eine universelle Eigenschaft der Materie, weil alle Substanzen gepaarte Elektronen besitzen.

#### Paramagnetismus

Eine *paramagnetische* Substanz enthält ungepaarte Elektronen. Alle Elektronen besitzen ein Spin-Moment und somit ein magnetisches Moment. Ausser solchen, die sich in *s*-Orbitalen befinden ( $l = 0$ ), besitzen Elektronen auch ein Bahnmoment. Da Elektronen geladen sind, erzeugt ihre kreisförmige Bewegung ein Magnetfeld. Das externe Magnetfeld  $B_0$  orientiert die Spin- und Bahndrehimpulse parallel zum externen Magnetfeld  $B_0$ . Demzufolge ist das Magnetfeld stärker in der paramagnetischen Probe als ausserhalb:



Der Unterschied zu den diamagnetischen Substanzen umfasst nicht nur die Stärke, sondern auch die Ausrichtung des Magnetfeldes in der Probe, die in paramagnetischen Substanzen parallel zum externen Feld ist. Somit sind die Pole des Magnets und des magnetischen Dipols der Probe *anti-parallel* ausgerichtet.

Diese Ausrichtung verursacht eine Anziehung der Probe in die Region mit dem grössten Feld (in Analogie mit dem elektrischen Dipol). Der Effekt ist stärker (in Betrag) als für diamagnetische Stoffe, weil das Magnetfeld in der Probe stärker ist.

Wie in diamagnetischen Stoffen verursachen die *gepaarten* Elektronen in paramagnetischen Substanzen einen diamagnetischen Effekt. Dieser ist aber viel kleiner als der Effekt der ungepaarten Elektronen und wird vom Paramagnetismus gedeckt.

Die starke Anziehung, die eine paramagnetische Probe in einem inhomogenen magnetischen Feld erfährt, kann für die Messung des Paramagnetismus benutzt werden. In der Folge wird die Bezie-

hung zwischen Anzahl ungepaarter Elektronen in Komplexen der Übergangsmetalle und dem induzierten magnetischen Moment besprochen.

### 3.20 Magnetische Suszeptibilität $\chi$

Es ist naheliegend, dass die Stärke des magnetischen Moments von der Zahl der ungepaarten Elektronen abhängt. Somit muss es möglich sein, aus Messungen des magnetischen Moments die Zahl der ungepaarten Elektronen des Komplexes zu ermitteln. Die Grundlagen und quantitativen Aspekte dieser Messungen werden in vereinfachter Form in der Folge erklärt.

Wie in 3.19 besprochen, wird eine *diamagnetische* Probe in ein externes magnetisches Feld  $B_0$  gebracht, ist das Feld  $B$  im Inneren der Probe kleiner als  $B_0$ . Man nenne die Differenz zwischen den Feldintensitäten  $\Delta H$ :

$$\Delta H = B - H_0 < 0$$

Wenn die Probe *paramagnetisch* ist, ist das Feld im Inneren der Probe grösser als ausserhalb:

$$\Delta H = B - H_0 > 0$$

Analog zu  $\Delta H$  kann man die Intensität der Magnetisierung  $I$  (das magnetische Moment pro Volumeneinheit) definieren:

$$4 \pi I = B - H_0$$

Der Betrag von  $\Delta H$  hängt von den Eigenschaften der Probe *und* von der Intensität des angelegten Feldes  $H_0$  ab. Um die Abhängigkeit von  $H_0$  zu eliminieren, dividiert man  $B - H_0$  durch  $H_0$ :

$$4 \pi I = B - H_0 \quad / H_0$$

$$4\pi \frac{I}{H_0} = \frac{B}{H_0} - 1$$

Die neue Grösse ist die magnetische Suszeptibilität pro Volumeneinheit  $\kappa$ :

$$\kappa = \frac{I}{H_0}$$

Aus der Definition folgt, dass paramagnetische Substanzen eine positive magnetische Suszeptibilität ( $\kappa > 0$ ) besitzen. Für diamagnetische Stoffe ist die magnetische Suszeptibilität negativ ( $\kappa < 0$ ) und kleiner in Betrag als für paramagnetische Substanzen.

Die magnetische Suszeptibilität pro Volumeneinheit  $\kappa$  ist nicht besonders praktisch als Grösse. Deshalb verwendet man eher die spezifische magnetische Suszeptibilität  $\chi$  (pro Gramm):

$$\chi = \kappa / \rho \quad (\rho = \text{Dichte})$$

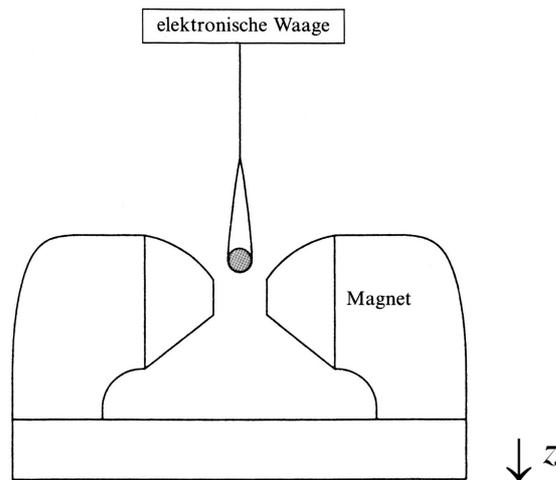
Die molare Suszeptibilität  $\chi_M$  ermöglicht direkte Vergleiche zwischen verschiedenen Substanzen:

$$\chi_M = \chi \cdot M \quad (M = \text{Molmasse})$$

Vor der Diskussion der Beziehung zwischen molarer Suszeptibilität und Anzahl ungepaarter Elektronen werden noch Messmethoden und Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität besprochen.

### 3.21 Messung der Magnetisierung: Faraday-Methode

Wie in 3.19 besprochen wirkt auf eine paramagnetische Probe in einem inhomogenen Magnetfeld eine anziehende Kraft. Wenn die magnetische Kraft die gleiche Ausrichtung wie die Fallkraft hat, kann man sie als "überschüssiges Gewicht" mit einer elektronischen Waage messen. Dazu braucht man ein Elektromagnet, dessen Kraftlinien senkrecht zur Fallkraft stehen:



Zusätzlich zum eigenen Gewicht erfährt eine Probe der Masse  $m$  und der *spezifischen Suszeptibilität*  $\chi$ , die in ein *inhomogenes* Magnetfeld der Stärke  $H_0$  gebracht wird, die Kraft  $f_z$  in der  $z$ -Richtung:

$$f_z = m \cdot \chi \cdot H_0 \cdot \left( \frac{\delta H}{\delta z} \right)$$

Der Term  $\frac{\delta H}{\delta z}$  ist der *Gradient* von  $H_0$  in  $z$ -Richtung und hängt von der Form der Expansionen ab.

Für die Bestimmung der spezifischen Suszeptibilität  $\chi$  wird zuerst die Kraft als Differenz des Gewichtes der Probe  $g$  im Feld und ohne Feld ermittelt:

$$f_z = \text{Gewicht}_{\text{mit Feld}} - \text{Gewicht}_{\text{ohne Feld}}$$

Der  $H_0$ - und  $\delta H/\delta z$ -Werte sind Parameter des Geräts und werden nicht einzeln bestimmt. Stattdessen eicht man die magnetische Waage mit einer Standard-Substanz mit bekannter spezifischer Suszeptibilität  $\chi$ . Dadurch erhält man beide Parameter als Produkt:

$$\frac{f_z}{m\chi} = H_0 \left( \frac{\delta H}{\delta z} \right)$$

Wenn  $f_s$ ,  $m_s$  und  $\chi_s$  bekannt sind (" $s$ " steht für Standard), muss man nur die magnetische Kraft messen, die auf eine bestimmte Masse der zu bestimmenden Substanz (" $u$ ") wirkt:

$$\frac{f_u}{m_u \chi_u} = \frac{f_s}{m_s \chi_s}$$

Die spezifische magnetische Suszeptibilität  $\chi$  der Probe ist:

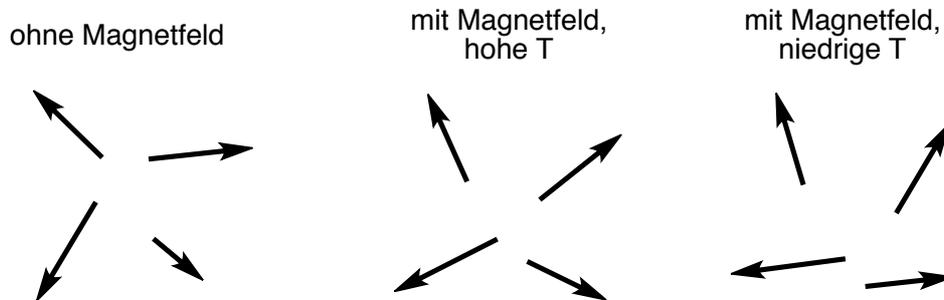
$$\chi_u = \frac{m_s \chi_s}{f_s} \frac{f_u}{m_u} = k \frac{f_u}{m_u}$$

Wie in 3.19 erwähnt, auch paramagnetische Substanzen erfahren einen diamagnetischen Effekt in einem inhomogenen Magnetfeld. Obwohl die daraus resultierende Abstossung viel kleiner in Betrag ist als die paramagnetische Anziehung, erfordern genaue Messungen eine Korrektur für den grundlegenden Diamagnetismus.

Empirische Korrekturen für den Diamagnetismus nutzen die Tatsache aus, dass der diamagnetische Effekt von der Grösse des Moleküls abhängt. Deshalb kann man diamagnetische Suszeptibilitäten für Ionen, neutrale Atome, Liganden und funktionelle Gruppen definieren, die als Korrekturfaktoren für die experimentelle Suszeptibilität dienen (siehe Huheey für Details).

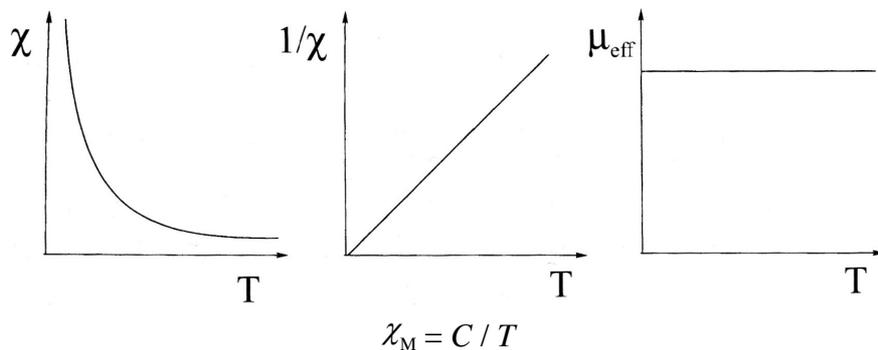
### 3.22 Magnetismus und Temperatur

In einer paramagnetischen Substanz werden die Dipolmomente  $\mu$  der einzelnen Moleküle durch das extern angelegte Feld orientiert. Dagegen wirkt aber die thermische Bewegung der Moleküle, die auf die statistische Gleichverteilung der individuellen Dipolmomente der Moleküle hinwirkt. Wird das Feld entfernt, verteilen sich die einzelnen Elektronenmomente durch die thermische Bewegung statistisch in alle möglichen Richtungen. Die Probe weist makroskopisch kein magnetisches Moment auf, weil die Vektorsumme der Einzelmomente verschwindet:



Aus der Konkurrenz zwischen Magnetfeld und zufälliger thermischer Bewegung resultiert eine Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur. Da die thermische Energie mit der Temperatur zunimmt, nimmt das magnetische Moment mit zunehmender Temperatur ab.

Pierre Curie hat 1895 gefunden, dass die paramagnetische Suszeptibilität  $\chi$  umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur  $T$  ist:



Diese Gleichung ist als Curiesches Gesetz bekannt und beschreibt die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität von Substanzen, die "magnetisch verdünnt" sind, d.h. deren magnetische Zentren voneinander durch diamagnetische Atome getrennt sind. Viele einkernige Übergangsmetallkomplexe fallen in diese Kategorie und zeigen somit Curie-Verhalten. In solchen Stoffen können die ungepaarten Spins von benachbarten Atomen nicht interagieren, es gibt also keinen magnetischen Austausch.

Der nächste Schritt besteht darin, die makroskopische Suszeptibilität mit den individuellen molekularen Momenten zu verknüpfen. Nach der klassischen Theorie des Elektromagnetismus ist die paramagnetische molare Suszeptibilität (nach der Korrektur für den Diamagnetismus, siehe oben) mit dem permanenten magnetischen Moment  $\mu$  eines Moleküls durch folgende Beziehung verbunden:

$$\chi_M = \frac{N^2 \mu^2}{3RT} \quad (6)$$

Die Konstanten sind die Avogadro-Zahl  $N$  und die Gaskonstante  $R$ . Man beachte, dass die Dipolmomente der individuellen Moleküle nicht temperaturabhängig sind ( $\mu_{\text{eff}}$  in Abb. oben rechts). Das molekulare Moment  $\mu$  wird in Bohrschen Magnetonen (BM) ausgedrückt ( $1 \text{ BM} = e \cdot h / 4 \pi m_e$ ;  $e = \text{Elementarladung}$ ,  $m_e = \text{Elektronenmasse}$ ). Löst man obige Gleichung nach  $\mu$  auf, erhält man:

$$\mu = \sqrt{\frac{3RT}{N^2} \chi_M} = 2.84 \sqrt{\chi_M \cdot T} \quad 7)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man das magnetische Moment eines Moleküls aus der paramagnetischen molaren Suszeptibilität (und absoluter Temperatur) berechnen. Der nächste Schritt besteht darin, das molekulare magnetische Moment mit der Anzahl der ungepaarten Elektronen zu verknüpfen.

### 3.23 Die Magnetisierung auf der mikroskopischen (molekularen) Ebene

Bekanntlich ist das paramagnetische Moment eines Moleküls auf die Spin- und Orbitalbewegung der ungepaarten Elektronen in der Probensubstanz zurückzuführen. Zwischen diesen beiden Komponenten gibt es drei mögliche Kopplungen, nämlich Spin-Spin-, Spin-Bahn- und Bahn-Bahn-Kopplung. Bei einigen Komplexen, vor allem bei denen der Lanthanoide, muss man tatsächlich alle drei Kopplungen berücksichtigen. Für  $3d$ -Komplexe, die hier von Interesse sind, kann meistens das Problem vereinfacht werden, was in der Folge besprochen wird.

Ein Elektron besitzt einen Eigendrehimpuls (*Spin*) mit der Quantenzahl  $\frac{1}{2}$ . Dieser Drehimpuls ist Ursache eines *magnetischen Moments*  $\mu$ . Wenn das Elektron auch ein Bahnmoment besitzt ( $l \neq 0$ ), gilt:

$$\mu = g \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{J(J+1)} \quad 8)$$

$J$  ist die Gesamtdrehimpulsquantenzahl, also die Summe der Bahn- und Spin-Momente:

$$J = S + L \quad 9)$$

Der Wert von  $J$  hängt von der Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $L$  und der Gesamtspinquantenzahl  $S$  ab. Diese Interaktion zwischen Spin- und Bahnmomenten nennt man Spin-Bahn-Kopplung.

Der Landé-Aufspaltungsfaktor  $g$  ist definiert als:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad 10)$$

Man beachte, dass  $g = 2$  wenn  $L = 0$ , also für  $s$ -Elektronen, die kein Bahnmoment besitzen.

Übergangsmetall-Ionen enthalten  $d$ -Elektronen mit jeweils  $l = 2$ . Bei mehreren  $d$ -Elektronen interagieren diese Bahnmomente untereinander (siehe Kap. 5). Allerdings ist die Spin-Bahn-Kopplung kleiner für  $3d$ - als für  $4d$ - und  $5d$ -Metalle. Es kommt hinzu, dass der tatsächliche Bahnmomentbeitrag immer etwas kleiner ist als der Idealwert. Das liegt daran, dass in komplexierten Übergangsmetall-Ionen das Bahndrehmoment durch den Einfluss der Liganden kleiner ist als im isolierten Ion. Im Extremfall, wenn  $L$  praktisch null ist, sagt man, der Beitrag des Bahndrehmomentes zum magnetischen Moment sei "gelöscht" (oder "eingefroren"). Daraus ergibt sich eine nützliche Vereinfachung, die im nächsten Abschnitt besprochen wird.

### 3.24 "Spin-only Formula"

Wenn der Beitrag des Bahndrehmomentes zum magnetischen Moment "gelöscht" ist (d.h.  $L = 0$ ), aus Gleichung 9) erhält man  $J = S$ , wo  $S$  die Gesamtspinquantenzahl ist. Somit wird Gleichung 8) zu:

$$\mu = 2 \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{S(S+1)} \quad 11)$$

Wenn  $\mu$  in Bohr-Magnetonen

$$1 \text{ BM} = \frac{e\hbar}{4\pi m} = \frac{e\hbar}{2m}$$

angegeben wird, erhält man:

$$\mu = g\sqrt{S(S+1)} \quad (\text{BM}) \quad (12)$$

Da  $L = 0$  ist, ist der Landé-Aufspaltungsfaktor  $g_{\text{Elektron}}$  gleich 2:

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} \quad (\text{BM}) \quad (13)$$

Aus Gleichung 13) erhält man für  $n$  Elektronen mit Spin 1/2:

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{4S(S+1)} = \sqrt{4 \frac{n}{2} \left( \frac{n}{2} + 1 \right)} = \sqrt{n(n+2)}$$

Die sog. "spin-only"-Formel  $\mu = [n(n+2)]^{1/2}$  (in BM;  $n$  ist die Zahl der ungepaarten Elektronen) gilt nur für komplexierte  $3d$ -Ionen, weil das Bahnmoment in Komplexen dieser Metalle häufig gelöscht ist. Aus der spin-only-Formel berechnet man folgende  $\mu$ -Werte (in BM) für  $3d$ -Metalle:

$n$	1	2	3	4	5
$\mu / \text{BM}$	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

Abb. 3.9 Magnetische Eigenschaften einiger Komplexe der  $3d$ -Übergangsmetalle

Zentralmetall	Zahl der $d$ -Elektronen	High-spin-Komplexe			Low-spin-Komplexe		
		Zahl der ungepaarten Elektronen	$\mu$ (exp.) BM	$\mu$ (ber.) <sup>b</sup> BM	Zahl der ungepaarten Elektronen	$\mu$ (exp.) BM	$\mu$ (ber.) <sup>b</sup> BM
Ti <sup>3+</sup>	1	1	1.73	1.73	—	—	—
V <sup>4+</sup>	1	1	1.68–1.78	1.73	—	—	—
V <sup>3+</sup>	2	2	2.75–2.85	2.83	—	—	—
V <sup>2+</sup>	3	3	3.80–3.90	3.88	—	—	—
Cr <sup>3+</sup>	3	3	3.70–3.90	3.88	—	—	—
Mn <sup>4+</sup>	3	3	3.8–4.0	3.88	—	—	—
Cr <sup>2+</sup>	4	4	4.75–4.90	4.90	2	3.20–3.30	2.83
Mn <sup>3+</sup>	4	4	4.90–5.00	4.90	2	3.18	2.83
Mn <sup>2+</sup>	5	5	5.65–6.10	5.92	1	1.80–2.10	1.73
Fe <sup>3+</sup>	5	5	5.70–6.0	5.92	1	2.0–2.5	1.73
Fe <sup>2+</sup>	6	4	5.10–5.70	4.90	0	—	—
Co <sup>3+</sup>	6	4	—	4.90	0	—	—
Co <sup>2+</sup>	7	3	4.30–5.20	3.88	1	1.8	1.73
Ni <sup>3+</sup>	7	3	—	3.88	1	1.8–2.0	1.73
Ni <sup>2+</sup>	8	2	2.80–3.50	2.83	—	—	—
Cu <sup>2+</sup>	9	1	1.70–2.20	1.73	—	—	—

<sup>a</sup> K. Burger, *Coordination Chemistry: Experimental Methods*, Butterworth, London, 1973.

<sup>b</sup> Spin-only-Wert.

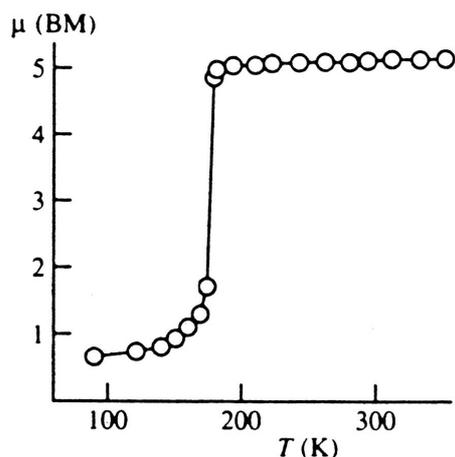
Die Tabelle in Abb. 3.9 zeigt, dass die Spin-only-Formel für die meisten  $3d$ -Komplexe eine gute Näherung darstellt. Ausnahmen sind high-spin- $d^7$ - und low-spin- $d^4$ -Komplexe. Trotzdem sind magnetische Suszeptibilitätsmessungen die zuverlässigste Methode, um Komplexe als high-spin oder low-spin einzustufen, weil die jeweiligen spin-only-Werte sich meistens stark unterscheiden.

Bekanntlich bilden  $3d$ -Metallionen sowohl high-spin- als auch low-spin-Komplexe. In den meisten Fällen ist die Differenz zwischen  $\Delta_o$  und  $P$  so gross, dass nur eine Elektronenkonfiguration vorliegt. Für einige Komplexe, typischerweise von Eisen(II), ist diese Differenz klein und ähnlich wie die thermische Energie:

$$\Delta_o - P \cong kT$$

In solchen Fällen existieren die high-spin- und low-spin-Konfigurationen nebeneinander und die thermische Energie  $kT$  spielt die entscheidende Rolle. Man spricht von "spin-crossover"-Komplexen. Ein typischer "spin-crossover"-Komplex ist  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ . In Abb. 3.10 ist die Abhängigkeit seines magnetischen Momentes von der Temperatur aufgetragen.

Abb. 3.10 Temperatur-Abhängigkeit des magnetischen Momentes von  $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$



Bei hohen Temperaturen wird ein Moment gemessen, das vier ungepaarten Elektronen entspricht, aber wenn die Temperatur erniedrigt wird, beobachtet man bei 175 K einen steilen Abfall des magnetischen Momentes, da jetzt offenbar die low-spin-Konfiguration dominiert.

### 3.25 Erinnerung: Trends der LFSE

Im letzten Teil des Kapitels werden weitere Phänomene besprochen, die Anhand der KFT erklärt werden können und stark von der Elektronenkonfiguration der jeweiligen Komplexe abhängen.

Abb. 3.11 LFSE-Werte von high-spin-oktaedrischen und tetraedrischen Komplexen

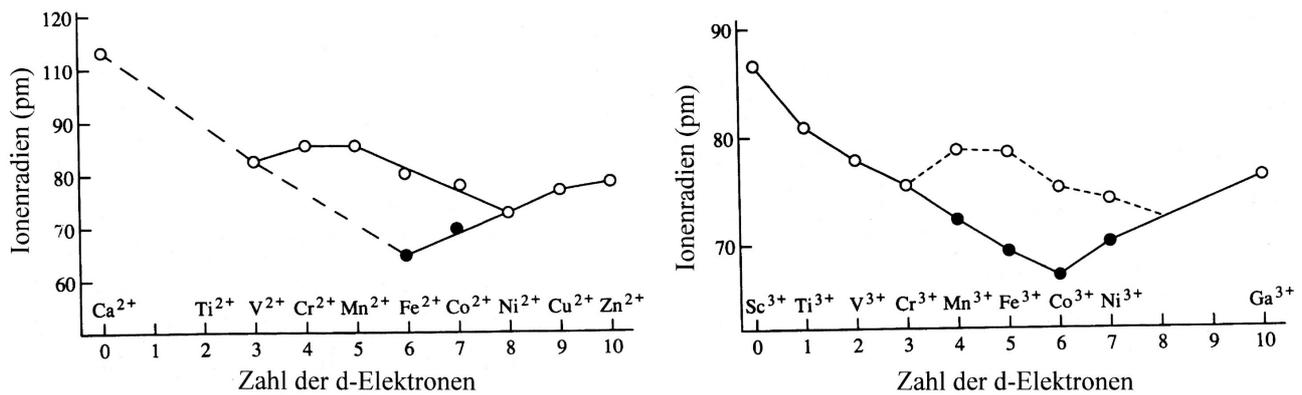
Konfiguration	Beispiel	LFSE <sub>okt</sub> in $\Delta_{okt}$	LFSE <sub>tet</sub> in $\Delta_{tet}$
d <sup>0</sup>	Ca <sup>2+</sup> , Sc <sup>3+</sup>	0.0	0.0
d <sup>1</sup>	Ti <sup>3+</sup>	0.4	0.6
d <sup>2</sup>	V <sup>3+</sup>	0.8	1.2
d <sup>3</sup>	Cr <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>	1.2	0.8
d <sup>4</sup>	Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	0.6	0.4
d <sup>5</sup>	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	0.0	0.0
d <sup>6</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>	0.4	0.6
d <sup>7</sup>	Co <sup>2+</sup>	0.8	1.2
d <sup>8</sup>	Ni <sup>2+</sup>	1.2	0.8
d <sup>9</sup>	Cu <sup>2+</sup>	0.6	0.4
d <sup>10</sup>	Cu <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	0.0	0.0

Die Tabelle in Abb. 3.11 fasst die LFSE-Trends für oktaedrische und tetraedrische high-spin-Komplexe. Wie schon in 3.10 besprochen, erreicht die LFSE in high-spin oktaedrischen Komplexen relativen Maxima bei d<sup>3</sup> und d<sup>8</sup>. Die Tabelle in Abb. 3.4 zeigt, dass low-spin-d<sup>6</sup>-Komplexe die grösste LFSE besitzen. Für tetraedrische Komplexe liegen die LFSE-Maxima bei d<sup>2</sup> und d<sup>7</sup>. KFT-Überlegungen legen nahe, dass Komplexe mit diesen Elektronenkonfigurationen besonders stabil sind. In der Tat befolgen einige Eigenschaften der Übergangsmetall-Komplexe diese Trends wie in der Folge besprochen.

### 3.26 KFT und Ionische Radien

Der Ionenradius bestimmt viele strukturelle, thermodynamische und kinetische Eigenschaften eines Ions und ist somit einer der wichtigsten Parameter des Ions. Die Radien der zwei- und dreiwertigen 3d-Ionen sind in Abb. 3.12 als Funktion der Zahl der d-Elektronen aufgetragen. Low-spin-Ionen sind als schwarze Punkte gekennzeichnet. Die Werte für Ca<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup> bzw. Sc<sup>3+</sup> und Ga<sup>3+</sup> dienen zum Vergleich zu Hauptgruppenelementen mit leeren bzw. vollständig besetzten d-Schalen.

Abb. 3.12 Ionische Radien der 3d-Übergangsmetalle



In beiden Reihen, wenn die Verteilung der  $d$ -Elektronen isotrop wäre, würde die  $d$ -Schale von  $d^0$ - zur  $d^{10}$ -Konfiguration kontinuierlich schrumpfen, weil die  $d$ -Elektronen den gleichen durchschnittlichen Abstand vom Kern besitzen und erfahren somit die gleiche effektive Kernladung  $Z_{eff}$ . Mit dieser Annahme würde man erwarten, dass die Ionenradien monoton abnehmen. Offensichtlich trifft dies nicht zu. Wieso?

Um diese Frage zu beantworten, muss man die Elektronenkonfiguration der jeweiligen Ionen beachten. Zwischen Ti(III) ( $d^1, t_{2g}^1 e_g^0$ ) und Cr(III) ( $d^3, t_{2g}^3 e_g^0$ ) werden  $t_{2g}$ -Orbitale besetzt. In oktaedrischen Komplexen befinden sich die  $t_{2g}$ -Orbitale *zwischen* den Liganden und deshalb interagieren sie mit diesen am wenigsten. Sobald die high-spin- $d^4$ -Konfiguration erreicht wird ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ), besetzt das vierte Elektron ein  $e_g$ -Orbital. Da die  $e_g$ -Orbitale *gegen* die Liganden gerichtet sind, entsteht eine erhebliche Abstoßung zwischen dem vierten Elektron und den Liganden. Deshalb ist der Ionenradius von Cr(II) (hs  $d^4$ ) grösser als der von V(II) ( $d^3$ )!

In high-spin- $d^5$ -Ionen wie Mn(II) sind die fünf Elektronen *isotrop* in den  $d$ -Orbitalen verteilt – und die LFSE ist null. Es ist möglich, eine Kurve durch die Ionenradien von Ca(II) ( $d^0$ ), Mn(II) (ls  $d^5$ ) und Zn(II) ( $d^{10}$ ) zu ziehen, die das isotrope Verhalten darstellt. Für alle anderen Konfigurationen sind die Elektronen nicht kugelsymmetrisch verteilt und besetzen bevorzugt  $t_{2g}$ -Orbitale.

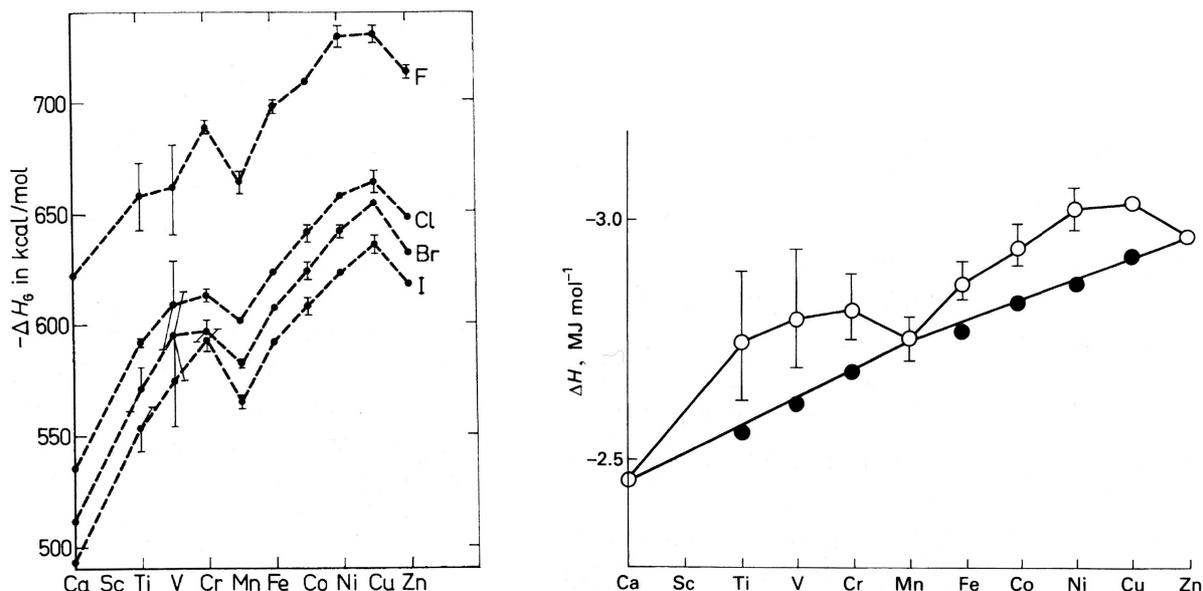
Für  $d^6$ - bis  $d^7$ -Ionen häufen sich die Ionenradien um zwei Werte, die sich stark voneinander unterscheiden. In low-spin-Komplexen ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) ist der Fe(II)-Radius wesentlich kleiner als in high-spin-Spezies ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ), was im Einklang mit der obigen Argumentation ist, weil in ls  $d^6$ -Komplexe nur  $t_{2g}$ -Orbitale besetzt sind. Die Reihe der dreiwertigen Ionen zeigt eindrücklich die unterschiedlichen Ionenradien von high- und low-spin-Ionen.

In Kombination mit der Ladung bestimmt der Radius eines Ions die Ladungsdichte, die auf der Oberfläche des Ions vorhanden ist (siehe 3.28). Diese wiederum prägt die Interaktionen des Ions mit der Umgebung, die vorwiegend elektrostatischer Natur sind. Gitterenergien und Hydratationsenthalpien sind Beispiele dafür.

### 3.27 KFT und Thermodynamik

Man betrachte die *Gitterenergien* der Halogenide  $\text{CaX}_2$  bis  $\text{ZnX}_2$ , bei denen die  $\text{M}^{2+}$  Kationen Oktaederplätze in einem Gitter von  $\text{X}^-$ -Anionen besetzen. Da der Ionenradius von  $\text{Ca}^{2+}$  zum  $\text{Zn}^{2+}$  tendenziell abnimmt, erwartet man ein Anwachsen der Gitterenergien in diese Richtung. Abb. 3.13 zeigt, dass die Zunahme *nicht monoton* ist. Da es um 3d-Metall-Ionen in schwachem Kristallfeld geht, kann man davon ausgehen, dass alle Ionen sich in high-spin-Zustand befinden. Dementsprechend zeigt die Kurve Maxima bei der  $d^3$ - und  $d^8$ -Konfigurationen, bei denen die LFSE am grössten ist. Ähnlich verhalten sich die Hydratationsenthalpien der zweiwertigen Ionen, die oktaedrischen high-spin-Aquakomplexe  $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca} - \text{Zn}$ ) bilden (Abb. 3.14).

Abb. 3.13 Gitterenergien von  $MX_2$  und Hydratationsenthalpien von  $[M(OH_2)_6]^+$  ( $M = Ca - Zn$ )



Zieht man die Ligandenfeldstabilisierungsenergie von den experimentell ermittelten Hydratationsenthalpien ab, so liegen die erhaltenen Werte auf eine Gerade von  $Ca^{2+}$  bis  $Zn^{2+}$ .

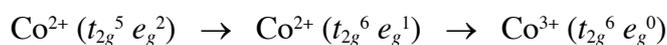
Die Stabilität bestimmter Oxidationsstufen liefert einen weiteren Beweis für die Bedeutung der LFSE. In wässriger Lösung ist das  $Co(III)$ -Ion nicht stabil, sondern wird durch Wasser zu  $Co(II)$  reduziert. Man kann dieses Verhalten auf die hohe dritte Ionisierungsenergie des Cobalts zurückführen (auch wenn noch verschiedene andere Energien beteiligt sind).

Enthält die Lösung dagegen Liganden mit mittlerem bis starkem Feld, ist das  $Co(III)$ -Ion durchaus stabil. Es ist dann im Gegenteil in manchen Fällen schwierig oder gar unmöglich, die spontane Oxidation von  $Co(II)$  zu  $Co(III)$  zu verhindern. Die folgenden Standardredoxpotenziale für das Gleichgewicht zwischen  $Co(III)$  und  $Co(II)$  in Gegenwart verschiedener Liganden belegen das:

<b>Co(II), h. s. <math>d^7</math></b>	<b>Co(III), l. s. <math>d^6</math></b>	
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	$\rightarrow$	$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e^- \quad E^0 = -1.83 \text{ V}$
$[Co(ox)_3]^{4-}$	$\rightarrow$	$[Co(ox)_6]^{3-} + e^- \quad E^0 = -0.57 \text{ V}$
$[Co(phen)_3]^{2+}$	$\rightarrow$	$[Co(phen)_3]^{3+} + e^- \quad E^0 = -0.42 \text{ V}$
$[Co(edta)]^{2-}$	$\rightarrow$	$[Co(edta)]^- + e^- \quad E^0 = -0.37 \text{ V}$
$[Co(en)_3]^{2+}$	$\rightarrow$	$[Co(en)_3]^{3+} + e^- \quad E^0 = -0.18 \text{ V}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$\rightarrow$	$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \quad E^0 = -0.11 \text{ V}$
$[Co(CN)_5(H_2O)]^{3-} + CN^-$	$\rightarrow$	$[Co(CN)_6]^{3-} + H_2O + e^- \quad E^0 = +0.83 \text{ V}$

Man beachte, dass die Reihenfolge der Liganden in den obigen Gleichungen im Grossen und Ganzen der in der spektrochemischer Reihe und damit wachsender Ligandenfeldstabilisierung entspricht.

Bei der Oxidation von  $Co(II)$  zu  $Co(III)$  geht die high-spin-Konfiguration zur low-spin über. In einem Gedankenexperiment kann man die Oxidation in zwei Stufen aufteilen: Zuerst erfolgt die Umordnung der Elektronen zu dem Low-spin-Zustand, und dann tritt die Abspaltung des  $e_g$ -Elektrons unter Bildung des  $Co(III)$ -Ions ein:



Aus dieser hypothetischen Folge kann man die thermodynamischen Grössen der Gesamtreaktion als die Summe der jeweiligen Grössen der einzelnen Schritte ableiten. Die erste Stufe ist die Bildung

eines Elektronenpaares. Die dazu notwendige Paarbildungsenergie wird z.T. durch die zusätzliche LFSE für die low-spin-Konfiguration kompensiert ( $1.8 \Delta_o$  gegenüber  $0.8 \Delta_o$ ). Liganden mit starkem Feld (d.h. mit grossem  $\Delta_o$ ) begünstigen diesen Schritt. Die zweite Stufe ist die Aufspaltung des Elektrons, das das energiereichere  $e_g$ -Niveau besetzt. Dieser Schritt ist wegen der hohen Ionisierungsenergie von Co(II) zu Co(III) endotherm, jedoch wird die Oxidation durch den Gewinn an LFSE (von  $1.8 \Delta_o$  auf  $2.4 \Delta_o$ ) erleichtert.

Es sollte darauf hingewiesen werden, dass die LFSE nur einer von mehreren Faktoren ist, die das Redoxpotential bzw. die Oxidations-EMK beeinflussen. Wichtig sind dabei insbesondere Entropie-Effekt (Chelat-Effekt, siehe Kap. 6).

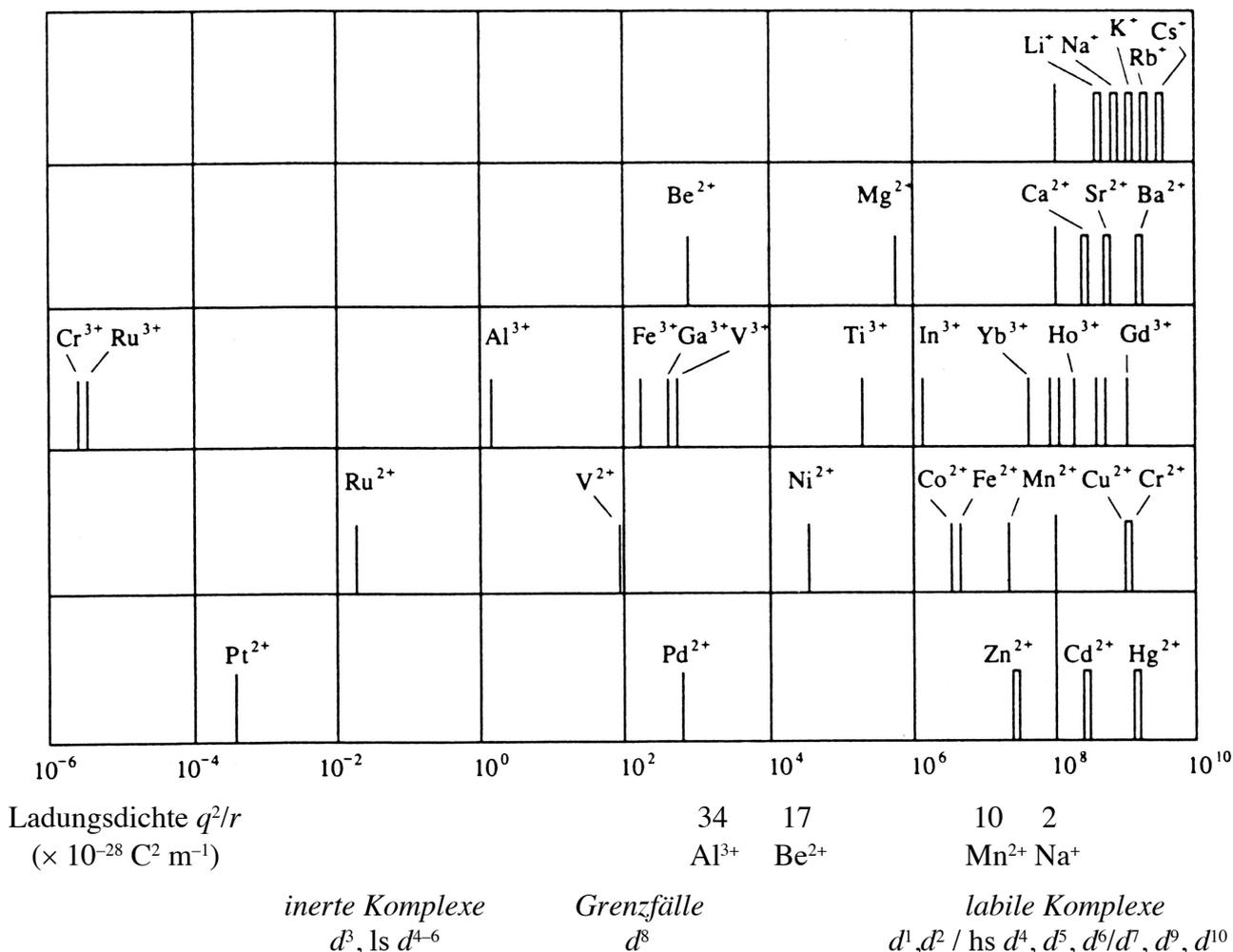
### 3.28 KFT und Kinetik

Der wichtigste Ligand ist Wasser (man denke an biologische Systeme), und oktaedrische Aqua-Komplexe sind allgegenwärtig. Deshalb wurde die Kinetik der Substitutionsreaktionen an oktaedrischen Aqua-Komplexen eingehend erforscht. Die wichtigste Frage dabei ist, wie schnell diese Reaktion im Allgemeinen für jedes Metall-Ion ist. Am Einfachsten wird die Frage beantwortet, in dem die Geschwindigkeit des Austausches eines Aqua-Liganden mit eine Wasser-Molekül aus der wässrigen Lösung ( $H_2O^*$ ) gemessen wird. Diese Selbstaustauschreaktion lautet:



Abb. 3.15 zeigt Geschwindigkeitskonstanten (in  $s^{-1}$  bei  $25^\circ C$ ) für den Austausch von Aqua-Liganden für verschiedene solvatisierte Kationen.

Abb. 3.15 Geschwindigkeitskonstanten  $k$  (in  $s^{-1}$  bei  $25^\circ C$ ) für den Austausch von  $H_2O$



Die Werte sind entweder mittels NMR-Spektroskopie (Striche) bestimmt oder aus Komplexbildungsreaktionen abgeleitet (Balken) (Nach Y. Docomun, A. E. Merbach, in *Inorganic High Pressure Chemistry*, R. van Eldik, Herausg., Elsevier, Amsterdam, 1986, S. 70).

Vorweg: Die Faktoren, die Austauschgeschwindigkeit beeinflussen, sind:

- Die *Ladungsdichte*  $q^2/r$  ( $C^2 m^{-1}$ )
- Die  $d^n$ -Konfiguration (selbstverständlich betrifft dies nur Übergangsmetalle)

In grossen Kationen mit niedriger Ladung ist die M–O-Bindung vorwiegend ionisch (siehe Elektroneutralitätsprinzip). Daher ist der Austausch schnell, weil die Umordnung von elektrischen Dipolen um ein zentrales Ion nur eine kleine Aktivierungsenergie erfordert.

Kleine zwei- und drei-wertige Kationen haben eine hohe Ladungsdichte und daher polarisieren die Orbitale der Aqua-Liganden. Deshalb ist die M–O-Bindung nicht rein ionisch, sondern besitzt eine beträchtliche Kovalenz. Kovalente Bindungen reagieren intrinsisch langsamer als ionische Bindungen, weil die Umordnung von Orbitalen eine grössere Aktivierungsenergie erfordert als die Umordnung von Dipolen um ein zentrales Ion. Deshalb nimmt die Austauschgeschwindigkeit allgemein mit der Ladungsdichte ab (Abb. 3.15).

Der Effekt der  $d^n$ -Konfiguration ist komplizierter und wird weiter unten erklärt.

Es ist zweckmässig, die Metallionen nach der Geschwindigkeit des Selbstaustausches einzuteilen. Dazu berücksichtigt man die Geschwindigkeitskonstanten  $k$ .

*Gruppe I:* Der Austausch des koordinierten Wassers verläuft ausserordentlich schnell. Die Geschwindigkeitskonstanten für einen Austausch nach erster Ordnung liegen in der Grössenordnung von  $10^8 s^{-1}$ , was der grösstmöglichen Geschwindigkeitskonstante nahekommt, die bei rein diffusionskontrollierten Reaktionen zu  $10^9$ – $10^{11} s^{-1}$  berechnet wurde. Diese Komplexe enthalten die Liganden ionisch gebunden. Hierzu gehören die Aquakomplexe der Alkalimetalle und der schweren Erdalkalimetalle. Die entsprechenden Metallionen haben eine kleine Ladung und einen grossen Radius. Das Verhältnis  $q^2/r$  (*Ladungsdichte*) erreicht Werte von bis zu ca.  $10 \cdot 10^{-28} C^2 m^{-1}$ .

*Gruppe II:* Der Austausch des Wassers erfolgt rasch. Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung liegen zwischen  $10^5$  und  $10^8 s^{-1}$ . Zur Gruppe II gehören  $Mg^{2+}$ , die zweiwertigen Übergangsmetall-Kationen und die dreiwertigen Lanthanoid-Kationen. Die Ionen bilden etwa stärkere (und kovalentere) Bindungen als die der Gruppe I, aber die LFSE-Werte sind relativ klein. Die Ladungsdichte liegt etwa zwischen  $10 \cdot 10^{-28}$  und  $30 \cdot 10^{-28} C^2 m^{-1}$ .

*Gruppe III:* Der Wasseraustausch verläuft relativ langsam in Vergleich zu den Gruppen I und II, wenn auch absolut gesehen rasch, mit Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung zwischen 1 und  $10^4 s^{-1}$ . Zu dieser Gruppe gehören kleine dreiwertige Kationen und das sehr kleine  $Be^{2+}$ -Ion.

*Gruppe IV:* Das koordinierte Wasser wird sehr langsam ausgetauscht. Hier findet man die einzigen inerten Komplexe. Die Geschwindigkeitskonstanten liegen zwischen  $10^{-1}$  und  $10^{-9} s^{-1}$ . Diese Ionen haben etwa die gleiche Grösse wie die Ionen der Gruppe III, sie besitzen aber eine beträchtliche LFSE, z.B.  $Cr^{3+}$  ( $d^3$ ),  $Ru^{3+}$  ( $1s d^5$ ),  $Pt^{2+}$  ( $1s d^8$ ). Verlässliche Schätzungen für  $Co^{3+}$ , das Wasser oxidiert und daher in wässriger Lösung nicht stabil ist, platzieren es ebenfalls in dieser Gruppe.

Allgemein werden die Metall-Ionen der Gruppen I und II als *labil* betrachtet und die der Gruppe IV als *inert*. Die Metall-Ionen der Gruppe III werden als Grenzfälle betrachtet.

Die obigen Trends bestätigen, dass zwei Faktoren die  $H_2O$ -Austauschgeschwindigkeit beeinflussen: Die *Ladungsdichte* und – für Übergangsmetalle – die *Elektronenkonfiguration*.

Den Effekt der *Ladungsdichte* erkennt man bei den Erdalkalimetallen: Die grossen  $Ba^{2+}$ -,  $Sr^{2+}$ - und  $Ca^{2+}$ -Kationen sind labil,  $Mg^{2+}$  etwa weniger, und der sehr kleine  $Be^{2+}$ -Ion befinden sich im Grenzbereich.

Bei den Übergangsmetallen sind  $d^3$ -, low-spin  $d^4$  bis  $d^6$ - und  $d^8$ -Ionen inert. Beispiele sind  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{2+}$ . Für die Geschwindigkeit der Reaktion ist aber nicht die absolute Grösse der LFSE entscheidend, sondern der *Verlust an LFSE*, der im Übergangszustand (UZ) eintritt.

Wie kann man aber die Grösse der LFSE des UZ ermitteln, ohne seine Struktur zu kennen? In solchen Fällen kann man nur Näherungswerte für wahrscheinliche Strukturen angeben. Basolo und Pearson (*Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley, New York, 1967) haben solche Werte zusammengestellt. Für Reaktionen, die dissoziativ verlaufen, wurde eine quadratisch-pyramidale Struktur für den UZ angenommen (Koordinationszahl KZ = 5). Für assoziative Mechanismen wurde die pentagonale-bipyramidale Struktur für den UZ verwendet (Koordinationszahl KZ = 7). Die relativen Energien der  $d$ -Orbitale für diese Ligandenfelder (Abb. 3.8) wurden verwendet, um die Aktivierungsenergien für die jeweiligen  $d^n$ -Konfigurationen zu berechnen (als Differenz zwischen der Energie des oktaedrischen Grundzustandes und der des KZ 5- oder KZ 7-Übergangszustandes).

Abb. 3.16 Änderung der LSFE (in  $D_q$ ) infolge Änderung der Koordinationszahl (KZ)

System	High spin		Low spin	
	KZ = 5	KZ = 7	KZ = 5	KZ = 7
$d^0$	0	0	0	0
$d^1$	+ 0.57	+ 1.28	+ 0.57	+ 1.28
$d^2$	+ 1.14	+ 2.56	+ 1.14	+ 2.56
$d^3$	- 2.00	- 4.26	- 2.00	- 4.26
$d^4$	+ 3.14	- 1.07	- 1.43	- 2.98
$d^5$	0	0	- 0.86	- 1.70
$d^6$	+ 0.57	+ 1.28	- 4.00	- 8.52
$d^7$	+ 1.14	+ 2.56	+ 1.14	- 5.34
$d^8$	- 2.00	- 4.26	- 2.00	- 4.26
$d^9$	+ 3.14	- 1.07	+ 3.14	- 1.07
$d^{10}$	0	0	0	0

Abb. 3.16 zeigt die Änderung der LSFE (in  $D_q$ ) infolge Änderung der Koordinationszahl (KZ) von einem sechsfach koordinierten zu einem fünffach (quadratisch-pyramidalen) oder zu einem siebenfach (pentagonal-bipyramidalen) koordinierten Komplex. Die Werte sind in  $D_q$  ( $= 0.1 \Delta_o$ ) angegeben und negative Werte bedeuten Verlust an LFSE und somit eine Destabilisierung des Komplexes (Abb. 3.16). Die Unterscheidung zwischen high- und low-spin gilt nur für die Konfigurationen von  $d^4$  bis  $d^7$ .

Die Daten in der Tabelle zeigen, dass LFSE-Verluste zwischen Grund- und Übergangszustand nur für  $d^3$ , low-spin  $d^4$  bis  $d^6$  und  $d^8$  zu erwarten sind. Genau diese Konfigurationen sind auch gemäss Experiment inert. Alle inerten Komplexe sind solche, die im Übergangszustand LFSE verlieren!

Interessant ist die low-spin  $d^7$ -Konfiguration. Ein assoziativer Mechanismus mit einem siebenfach koordinierten UZ würde zu einem starken LFSE-Verlust führen, nicht aber ein dissoziativer Mechanismus (KZ = 5). Deshalb sind low-spin-Komplexe labil und verlieren rasch einen Liganden, um die KZ = 5 zu erreichen, die stabiler ist. Dies ist im Einklang mit KFT-Argumenten: In einem low-spin  $d^7$ -Komplex ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ) liegt die Energie der  $e_g$ -Orbitale sehr hoch (weil Spinpaarung erreicht wurde). Somit ist ihre Besetzung energetisch ungünstig und der Komplex bildet stabilere Strukturen, entweder durch Dissoziation eines Liganden oder durch Oxidation (siehe oben).

Für alle andere  $d^n$ -Konfigurationen verursachen beide Dissoziation und Assoziation eines Liganden eine Zunahme der LFSE. Dieser Effekt stabilisiert den Übergangszustand und damit beschleunigt er die Substitutionsreaktion. Die entsprechenden Komplexe sind labil.

### 3.29 KFT: Grenzen und Beständigkeit

Die KFT beruht auf einem rein ionischen Modell und kann daher weder den Kovalenten Anteil der M–L-Bindung noch die  $\pi$ -Bindungen beschreiben.

Diese Einschränkungen sind gravierend, weil Kovalenz und  $\pi$ -Bindungen in der Koordinationschemie allgegenwärtig sind. Schon erwähnt wurde z.B. den *nephelauxetischen Effekt*, der in Kap. 5 besprochen wird und besagt, dass die Abstossung zwischen Elektronen (und damit die Paarbildungsenergie) in Komplexen kleiner ist als im freien Ion. Der Effekt nimmt mit der Kovalenz der M–L-Bindung zu, weil die Überlappung zwischen Metall- und Liganden-Orbitalen als Folge hat, dass die Metall-Elektronen sich in einem grösseren Raum bewegen (und sich gegenseitig weniger abstossen).

Weitere Hinweise auf die Kovalenz der M–L-Bindungen sind die NMR- und ESR-Kopplungskonstanten in Komplexen, weil die Spin-Information durch Elektronen weitergegeben wird, die sich im gleichen Orbital befinden, was eine gewisse Kovalenz voraussetzt:



So gross die Bedeutung der Kovalenz in der Koordinationschemie sein mag, ist das Unvermögen,  $\pi$ -Bindungen darzustellen, die schwerwiegendste Schwäche der KFT. Liganden mit  $\pi$ -Akzeptor- oder  $\pi$ -Donor-Eigenschaften spielen eine mächtige Rolle in der Koordinationschemie und ihrer Anwendungen, *in primis* in der homogenen Katalyse.

Trotz dieser Einschränkungen hat die KFT das Denken und somit die Sprache der Koordinationschemie nachhaltig geprägt. Wenn man sich dieser Grenzen bewusst ist, erweist sie sich immer noch als wertvolles und einfach anzuwendendes Werkzeug für strukturelle Deutungen und als Planungshilfe in der Synthese von Übergangsmetallkomplexen.

Viele Begriffe der KFT (Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_o$ , spektrochemische Reihe, high- und low-spin-Komplexe, starkfeld- und schwachfeld-Liganden) werden immer noch routinemässig verwendet und sind von der Koordinationschemie nicht wegzudenken.

Im nächsten Kapitel über den MO-LCAO-Ansatz wird man den Grund des Erfolgs der KFT erkennen. Obwohl die physikalischen Annahmen der KFT nur elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigen, stellen sie auch dar, wie die Liganden- und Metall-Orbitale interagieren. Diese M–L-Wechselwirkungen hängen von der Symmetrie der *d*-Orbitale im Komplex ab, und diese ist dieselbe in der KFT und im MO-LCAO. Daher sind die Anordnungen der Energien der *d*-Orbitale meistens (mindestens qualitativ) in KFT und MO-LCAO sehr ähnlich. Deshalb sollen die Lernenden den MO-LCAO-Ansatz als Erweiterung und nicht als Neuanfang wahrnehmen. Die Highlights dieser Erweiterung werden *Kovalenz* und  *$\pi$ -Bindung* sein (Kap. 4).

3.6.2021

## 4. MO-LCAO (Molekülorbital-Theorie)

*Inhalt:* MO-LCAO und Gruppentheorie: Einführung – Oktaedrische Komplexe:  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung – Tetraedrische Komplexe:  $\sigma$ -Bindungen –  $\pi$ -Donoren –  $\pi$ -Akzeptoren (CO, N<sub>2</sub>, NO<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, Phosphine, Phosphite, H<sub>2</sub>) –  $\sigma$ -Donoren und *trans*-Einfluss – Harte und weiche Säuren und Basen – Elektronegativität und absolute Härte

### 4.1 MO-LCAO in Komplexen der Übergangsmetalle: Prinzipien

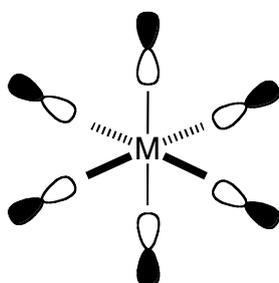
Wie bis jetzt besprochen, deckt die koordinative Bindung je nach Metallion, Oxidationszustand und Liganden das ganze Spektrum zwischen ionisch und kovalent ab. Der theoretische Ansatz, der die koordinative Bindung am besten beschreibt, ist MO-LCAO (*Molecular Orbitals as Linear Combination of Atomic Orbitals*). Es ist schon bekannt, dass MO-LCAO beide perfekt kovalente Moleküle wie H<sub>2</sub> und stark polare Bindungen wie in HF treffend beschreibt.

Im MO-LCAO werden die Molekülorbitale als Linearkombinationen von Atomorbitalen dargestellt. Aus der Kombination von zwei Atomorbitalen entstehen ein bindendes und ein antibindendes Orbital, beide sind auf dem ganzen Molekül delokalisiert. Die Koeffizienten der Linearkombination bestimmen, wie viel der Wellenfunktion auf einem bestimmten Atom lokalisiert ist. Unterschiedliche Koeffizienten drücken die Polarität der Bindung aus. Gleiche Koeffizienten heissen, dass die Bindung apolar ist (wie in H<sub>2</sub>).

All diese Konzepte gelten auch für Komplexe der Übergangsmetalle, die aber in Anbetracht der grossen Anzahl der Orbitale (5×*d*, 1×*s*, 3×*p*) schwerer zu behandeln sind als Moleküle der Hauptgruppenelemente. Um das Problem zu vereinfachen, nutzt man die Symmetrieeigenschaften der Komplexe, die bestimmte Orbitale äquivalent machen.

Die Symmetrie wird im MO-LCAO anders verwendet als in der Valence Bond-Methode (Kap. 1.). Im VB-Ansatz werden die Orbitale des Metalls durch Bildung von Hybridorbitalen an die Symmetrie des Komplexes angepasst. Im MO-LCAO geht man umgekehrt vor: Die Ligandenorbitale werden an die Symmetrie der Metallorbitale angepasst. Dies ist möglich, weil MO-LCAO delokalisierte Orbitale zulässt, was für VB nicht zutrifft (siehe unten).

Das MO-LCAO-Verfahren sieht vor, dass die Ligandenorbitale (z.B. der  $\sigma$ -Bindung eines oktaedrischen Komplexes) in *delokalisierte Orbitale* kombiniert werden. Aus sechs lokalisierten Liganden-Orbitalen entstehen sechs neue Orbitale (als Linearkombinationen der Ligandenorbitale), die sog. *Ligandengruppenorbitale* (LGOs). Diese LGOs sind symmetrieangepasste Linearkombinationen (auf Englisch *Symmetry-Adapted Linear Combinations*, SALCs):



6 Ligandenorbitale

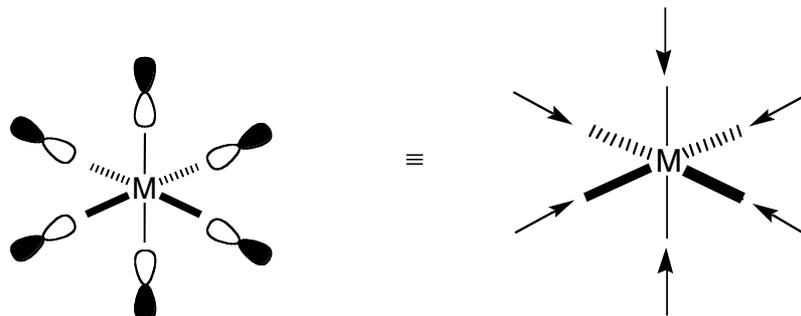
→

6 LGOs

$$\sum a_{1g} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z})$$

Die Anpassung der LGOs an die Symmetrie des Komplexes erfolgt über die Gruppentheorie. Die dazu notwendigen Kenntnisse werden in den nächsten Abschnitten eingeführt. Das Resultat hängt von der Symmetrie (also von der Punktgruppe) ab. Es wurde in Kap. 2 besprochen, wie Orbitale als Vektoren dargestellt werden können. Man betrachte einen oktaedrischen Komplex mit sechs Li-

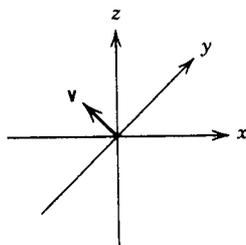
ganden, die über  $p$ -Orbitale am Metall koordiniert sind. Diese werden für die  $\sigma$ -Bindung gebraucht, sind gegen das zentrale Metallatom gerichtet und werden als Vektoren dargestellt. Die Kombination der sechs Vektoren kann man als eine Art "Supervektor" betrachtet werden, der auf allen 6 Liganden delokalisiert ist:



Allgemein erhält man aus der Linearkombination von sechs Orbitalen sechs neue Orbitale. Deshalb muss der "Supervektor" sechs voneinander unabhängige Komponenten enthalten, die den LGOs entsprechen. Die Bestimmung dieser sechs Komponenten wird in der Gruppentheorie als Zerlegung des "Supervektors" in seine Komponenten (Reduktion) betrachtet. Aus diesem Verfahren erhält man Anzahl und Symmetrie der LGOs, und daraus kann man ihre Form und Ausrichtung bestimmen. Schliesslich kombiniert man LGOs und Metallorbitale in MOs. In der Folge werden die mathematischen Grundlagen der Reduktion (= Zerlegung eines Vektors in seine Komponenten) besprochen.

#### 4.2 Mathematische Grundlagen der Gruppentheorie: Charaktere

Die Charaktertafel beschreibt die Symmetrieelemente einer Punktgruppe und das Verhalten der Eigenschaften eines Objekts dieser Symmetrie gegenüber den Symmetrieeoperationen (Kap. 2). Sie zeigt auch, wie die Eigenschaften des Objekts ("reduzible Darstellung") durch Zerlegung in Komponenten ("irreduzible Darstellungen") in vereinfachter Art beschrieben werden können. Man nehme einen  $(x,y,z)$ -Vektor in der  $C_{2v}$ -Punktgruppe als Beispiel:



$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

Die Wirkung jeder einzelner Symmetrieeoperation wird durch eine Matrix beschrieben, die die Koordinaten des Vektors in die neuen Koordinaten transformiert. So transformiert die Identität den Vektor in sich selbst:

$$[E] \times \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Folgende Matrizen beschreiben den Effekt der Symmetrieoperationen der  $C_{2v}$ -Punktgruppe auf den  $(x,y,z)$ -Vektor:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$\Gamma_m$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

Es fällt auf, dass alle Symmetrieoperationen durch Diagonalmatrizen beschrieben werden. Somit kann man sie vereinfacht durch ihre Spuren (*traces*) kennzeichnen:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$\Gamma_v$	3	-1	1	1

Die Tatsache, dass alle Elemente ausserhalb der Diagonale gleich null sind, suggeriert eine wesentlich wichtigere Vereinfachung (siehe nächsten Abschnitt).

### 4.3 Reduzible und Irreduzible Darstellungen

Da alle Elemente ausserhalb der Diagonale gleich Null sind, kann man den  $(x,y,z)$ -Vektor in seine Komponenten zerlegen:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$\Gamma_m$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

Dadurch erhält man drei eindimensionale  $1 \times 1$ -Matrizen. Diese entsprechen den Charakteren der  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Komponenten des  $(x,y,z)$ -Vektors in den jeweiligen irreduziblen Darstellungen  $B_1$ ,  $B_2$  und  $A_1$ :

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

Der  $(x,y,z)$ -Vektor ist in seine  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Komponenten zerlegt worden! In der Sprache der Gruppentheorie sagt man, dass die reduzible Darstellung des  $(x,y,z)$ -Vektors ( $\Gamma_m$ ) die Summe der  $B_1$ -,  $B_2$ - und  $A_1$ -irreduziblen Darstellungen ist:

$$\Gamma_m = B_1 + B_2 + A_1$$

Die Charaktere der reduziblen Darstellung sind die Summe der Charaktere der jeweiligen irreduziblen Darstellungen. Diese Information spielt eine zentrale Rolle in der Reduktion (siehe unten):

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$A_1$	1	1	1	1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1
$\Gamma_v$	3	-1	1	1

#### 4.4 Reduktion

Die Zerlegung (Reduktion) des  $(x,y,z)$ -Vektors in seine  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Komponenten in der  $C_{2v}$ -Punktgruppe wurde empirisch durchgeführt, weil der Fall sehr einfach ist. Für kompliziertere Fälle verwendet man die Reduktionsformel. Dadurch ermittelt man  $N$ , die Zahl der irreduziblen Darstellung, die in einer bestimmten reduzierbaren Darstellung  $\Gamma_m$  enthalten sind:

$$N = \frac{1}{h} \sum_x \chi_r^x \cdot \chi_i^x \cdot n^x$$

Die anderen Symbole bedeuten:

- $h$  Gesamtzahl der Symmetrieoperationen in der Klasse
- $n^x$  Zahl der Operationen in der Klasse
- $\chi_r^x$  Charakter der Operation  $x$  in der reduzierbaren Darstellung
- $\chi_i^x$  Charakter der Operation  $x$  in der irreduzierbaren Darstellung

Um die Reduktionsformel anzuwenden, müssen die Charaktere der reduzierbaren Darstellung  $\Gamma_m$  bekannt sein:

$\Gamma_m$	$C_{2v}$				$h = 4$	
	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

Wie in 4.2 besprochen sind die Charaktere der reduzierbaren Darstellung  $\Gamma_m$  die Spuren der Transformationsmatrizen der jeweiligen Symmetrieoperation. In 4.9 wird eine vereinfachte Methode zur Ermittlung der Charaktere der reduzierbaren Darstellung vorgestellt, die für die  $\sigma$ -Bindung verwendet werden kann. Für die Behandlung der  $\pi$ -Bindung sind weitere Kenntnisse notwendig (siehe 4.19).

Mit der Reduktionsformel berechnet man für jede irreduzible Darstellung, wieviel mal sie in der reduzierbaren Darstellung enthalten ist:

$$N(A_1) = \frac{1}{4} [(3 \times 1 \times 1) - (1 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 1)] = 1$$

$$N(A_2) = \frac{1}{4} [(3 \times 1 \times 1) - (1 \times 1 \times 1) - (1 \times 1 \times 1) - (1 \times 1 \times 1)] = 0$$

$$N(B_1) = \frac{1}{4} [(3 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 1) - (1 \times 1 \times 1)] = 1$$

$$N(B_2) = \frac{1}{4} [(3 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 1) - (1 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 1)] = 1$$

Wenn eine bestimmte irreduzible Darstellung in der reduzierbaren Darstellung nicht enthalten ist, dann ist  $N = 0$ , wie für  $A_2$  in  $C_{2v}$ . In der in  $C_{2v}$  Punktgruppe zerlegt die Reduktion den  $(x,y,z)$ -Vektor in drei Komponenten der  $A_1$ -,  $B_1$  und  $B_2$ -Symmetrie. Aus der Charaktertafel ist es bekannt, dass diese Komponenten  $z$  ( $A_1$ ),  $x$  ( $B_1$ ) und  $y$  ( $B_2$ ) sind. Wie schon erwähnt wird die reduzierbare Darstellung als Summe der irreduziblen Darstellungen formell ausgedrückt:

$$\Gamma_m = A_1 + B_1 + B_2$$

Jede Komponente des Vektors (z.B.  $z$ ) gehört einer bestimmten irreduziblen Darstellung ( $A_1$ ) an. In  $A_1$ , sind die Charaktere gegenüber allen Symmetrieoperation gleich 1. Dies bedeutet, dass keine Symmetrieoperation die  $z$ -Komponente des Vektors verändert:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

Die  $x$ -Komponente ( $B_1$ ) bleibt bei Identität  $E$  und  $xz$ -Spiegelebene ( $\sigma_v$ ) unverändert (Charakter = 1), wechselt aber das Vorzeichen bei der  $C_2$ -Rotation und bei der  $\sigma'_v$ -Spiegelung ( $yz$ -Spiegelebene). Die  $y$ -Komponente ( $B_2$ ) bleibt bei Identität  $E$  und  $yz$ -Spiegelebene  $\sigma'_v$  unverändert (Charakter = 1), wechselt aber das Vorzeichen bei der  $C_2$ -Rotation und bei der  $\sigma_v$ -Spiegelung ( $xz$ -Spiegelebene).

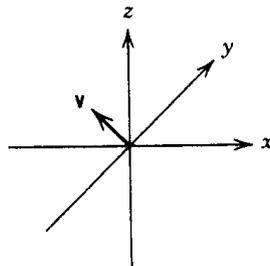
Der  $(x,y,z)$ -Vektor ist jetzt in seinen Komponenten zerlegt. Nach der Zerlegung kann man eine bestimmte Symmetrieoperation (z.B.  $C_2$ ) auf seine drei Komponenten wirken lassen. Dadurch erhält man die Komponenten des Vektors nach der  $C_2$ -Rotation:

$$\begin{aligned} x(B_1) &\rightarrow -x \\ y(B_2) &\rightarrow -y \\ z(A_1) &\rightarrow z \end{aligned}$$

Der  $(x,y,z)$ -Vektor in  $C_{2v}$  ist ein triviales Beispiel und kann ohne Weiteres in seine Komponenten zerlegt werden. Es wird aber schnell komplizierter (siehe unten).

#### 4.5 Transformationsmatrizen und Entartung

Es wurde schon in Kap. 2 (2.14) qualitativ darauf hingewiesen, dass nicht alle Punktgruppen eine vollständige Trennung (z.B. eines Vektors) in die einzelnen Komponenten zulassen. Auch dort wurde ein  $(x,y,z)$ -Vektor in der  $C_{4v}$ -Punktgruppe betrachtet:



Der Zahlenwert der Charaktere von entarteten irreduziblen Darstellungen entstammt den jeweiligen Transformationsmatrizen. Als Beispiel betrachte man die Wirkung der  $C_4$ -Achse von  $C_{4v}$  auf einen  $(x,y,z)$ -Vektor. Da die  $C_4$ -Achse auf der  $z$ -Achse liegt, lässt eine  $90^\circ$ -Rotation um die  $C_4$ -Achse die  $z$ -Komponente des Vektors unverändert. Eine  $90^\circ$ -Rotation um die  $C_4$ -Achse *im Uhrzeigersinn* transformiert die  $x$ - und  $y$ -Komponenten gemäss:

$$\begin{aligned} x &\rightarrow -y \\ y &\rightarrow x \end{aligned}$$

Somit ist die Rotationsmatrix *im Uhrzeigersinn*:

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Beweis:

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -y \\ x \\ z \end{bmatrix}$$

Die Rotationsmatrix enthält Elemente ausserhalb der Diagonale, die nicht gleich Null sind:

$$\begin{matrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix}$$

Diese Elemente betreffen die  $x$ - und  $y$ -Komponenten. Man sagt, dass in der  $C_{4v}$ -Punktgruppe ein  $x$ -Vektor und ein  $y$ -Vektor "zusammen" oder "gemeinsam" transformieren oder, dass sie "entartet" sind. Somit kann ein  $(x,y,z)$ -Vektor nur in seine  $(x,y)$ - und  $z$ -Komponenten zerlegt werden:

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & \boxed{1} \\ \hline \end{array}$$

Man beachte, dass die Spur der  $2 \times 2$ - $C_4$ -Rotationsmatrix für die untrennbaren  $(x,y)$ -Komponenten gleich null ist. Die Spur der Matrix ist aber der Charakter der irreduziblen Darstellung gegenüber der  $C_4$ -Rotation! Dementsprechend ist in der  $C_{4v}$ -Charaktertafel der Charakter der  $(x,y)$ -Komponenten gegenüber der  $C_4$ -Achse gleich null:

$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

↑

Ein  $(x,y,z)$ -Vektor kann in der  $C_{4v}$ -Punktgruppe in die  $z$ -Komponente ( $A_1$ ) und in eine  $x,y$ -Komponente ( $E$ ) zerlegt werden. Die  $x$ - und  $y$ -Komponenten können nicht getrennt werden, weil sie *zusammen transformieren*. Sie gehören zur zweifach entarteten irreduziblen Darstellung  $E$  und transformieren als entartetes Paar. Somit kann der  $(x,y,z)$ -Vektor in folgende Komponenten zerlegt werden:

$$\Gamma_m = A_1 + E$$

Wie schon in Kap. 2 erwähnt wurde, signalisiert man, dass die  $x$ - und  $y$ -Komponenten in  $C_{4v}$  untrennbar (*entartet*) sind, durch runde Klammer:

$$(x,y)$$

Damit meint man, dass in der  $C_{4v}$ -Punktgruppe die Einheitsvektoren  $x$  und  $y$  gleichwertig sind. Besitzt ein Molekül mit  $C_{4v}$ -Symmetrie eine Eigenschaft in der  $x$ -Richtung, gibt es eine gleichwertige und davon ununterscheidbare Eigenschaft in der  $y$ -Richtung. Die Elemente eines entarteten Paares haben die gleichen Eigenschaften (Form, Energie, usw.) und *unterscheiden sich voneinander nur in der Ausrichtung*.

Als Beispiel betrachte man die  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitale sind in der  $C_{4v}$ -Punktgruppe: Sie bilden ein entartetes Paar und haben somit die gleiche Form und Energie – nicht aber die gleiche Ausrichtung.

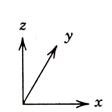
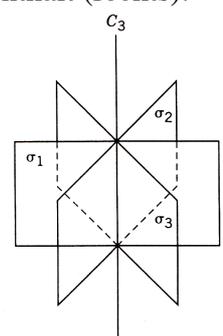
## 4.6 Allgemeine Rotationsmatrix

Bis jetzt wurden nur Punktgruppen in Betracht gezogen, die  $C_2$ - und  $C_4$ -Drehachsen enthalten. Die damit assoziierten Charaktere sind +1, 0 oder -1 (für zweifach entartete irreduzible Darstellungen ( $E$ ) sind es 2, 0 oder -2). In diesen Fällen ist die Bestimmung der Charaktere der reduzierten Darstellungen einfach (siehe 4.9).

Neben  $C_2$  und  $C_4$  gibt es aber auch andere Drehachsen, insbesondere  $C_3$ . Die Rotation um  $120^\circ$  spielt eine zentrale Rolle in allen trigonalen Systemen. Deshalb wird hier eine allgemeine Rotationsmatrix entwickelt. Sie ermöglicht, die Charaktere die Rotation um einen beliebigen Winkel zu berechnen und ist für die Behandlung von trigonalen Systemen unerlässlich.

Man betrachte die  $C_{3v}$ -Punktgruppe (links), die folgende Symmetrieeoperationen enthält (rechts):

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

Die Identität transformiert einen  $(x,y,z)$ -Vektor in sich selbst. Somit lautet die entsprechende Matrix:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

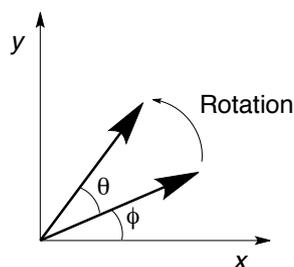
Für die Spiegelung durch die  $(x,z)$ -Spiegelebene gilt:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

Die Situation für die  $C_3$ -Rotation um die  $z$ -Achse ist komplizierter. Die Rotation eines  $(x,y,z)$ -Vektors lässt die  $z$ -Komponente des Vektors unverändert. Somit lautet die entsprechende Matrix:

$$\begin{bmatrix} ? & ? & 0 \\ ? & ? & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Um die fehlenden Charaktere zu bestimmen, man betrachte einen Vektor des Betrags  $r$ , der einen Winkel  $\phi$  mit der  $x$ -Achse bildet (Polarkoordinaten):



Die Koordinaten *vor* der Rotation  $(x,y)$  sind:

$$\begin{aligned}x &= r \cos \phi \\y &= r \sin \phi\end{aligned}$$

und werden durch die Rotation um einen Winkel  $\theta$  *im Gegenuhrzeigersinn* in die *neuen* Koordinaten  $(x', y')$  umgewandelt:

$$\begin{aligned}x' &= r \cos (\phi + \theta) = r \cos \phi \cos \theta - r \sin \phi \sin \theta = x \cos \theta - y \sin \theta \\y' &= r \sin (\phi + \theta) = r \sin \phi \cos \theta + r \cos \phi \sin \theta = y \cos \theta + x \sin \theta\end{aligned}$$

Kurz:

$$\begin{aligned}x' &= x \cos \theta - y \sin \theta \\y' &= x \sin \theta + y \cos \theta\end{aligned}$$

Die Transformation der Koordinaten durch die Rotation kann man auch in Matrixform angeben:

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix}$$

Für die Rotation im Uhrzeigersinn muss man die Vorzeichen der  $\sin \theta$ -Terme umkehren.

#### 4.7 Die $C_{3v}$ -Punktgruppe: Rotationsmatrix und Charaktere

Für die  $120^\circ$ -Rotation eines  $(x,y,z)$ -Vektors um die  $C_3$ -Achse *im Gegenuhrzeigersinn* erhält man aus der allgemeinen Rotationsmatrix:

$$\begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Die Zusammenfassung der drei  $3 \times 3$ -Matrizen für die  $E$ -,  $C_3$ - und  $\sigma_v$ -Symmetrieoperationen auf den Vektor  $r$  lautet:

$C_{3v}$	$E$	$C_3$	$\sigma_v$
$\Gamma_m$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

Der Vektor  $r$  kann in seine  $(x,y)$ - und  $z$ -Komponenten zerlegt werden, nicht aber weiter, weil die  $C_3$ -Symmetrieoperation die  $x$ - und  $y$ -Komponenten vermischt. Die Matrizen können in  $2 \times 2$ - und  $1 \times 1$ -Matrizen diagonalisiert werden:

$C_{3v}$	$E$	$C_3$	$\sigma_v$
$\Gamma_m$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen erhält man als Summe der Diagonalelemente der Matrizen:

$C_{3v}$	$E$			$C_3$			$\sigma_v$		
$\Gamma_m$	1	0	0	$-1/2$	$-\sqrt{3}/2$	0	1	0	0
	0	1	0	$\sqrt{3}/2$	$-1/2$	0	0	-1	0
	0	0	1	0	0	1	0	0	1

und somit:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{x,y}$	2	-1	0
$\Gamma_z$	1	1	1

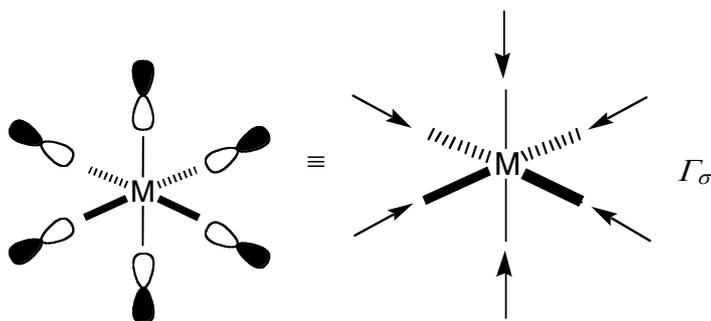
Das (x,y)-Symbol in der dritten Zeile der Charaktertafel signalisiert die Entartung dieser Basisfunktionen (Komponenten) und bedeutet, dass die x- und y-Richtungen in  $C_{3v}$  äquivalent und ununterscheidbar sind:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

Als provisorisches Fazit: Naturgemäss ist die mathematische Behandlung der Gruppentheorie sehr abstrakt. Ihre Anwendungen im MO-LCAO werden aber zeigen, wie allgemein und nützlich der Ansatz ist.

#### 4.8 Die $\sigma$ -Bindung in oktaedrischen Komplexen

Zur Veranschaulichung betrachte man den oktaedrischen Co(III)-Komplex  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Für die Cobalt-Amin-Bindung verwenden die sechs Stickstoff-Atome jeweils ein  $p$ -Orbital, das gegen das Metall-Ion gerichtet ist:



Wie in 4.2 besprochen, müssen die Ligandenorbitale in delokalisierte Orbitale (Ligandengruppenorbitale, LGOs) kombiniert werden. Daraus entstehen sechs unterschiedliche Linearkombinationen, die an der Symmetrie der Metallorbitale angepasst werden müssen. LGOs und Metall-Orbitale der gleichen Symmetrie (= gleichen irreduziblen Darstellung) interagieren miteinander.

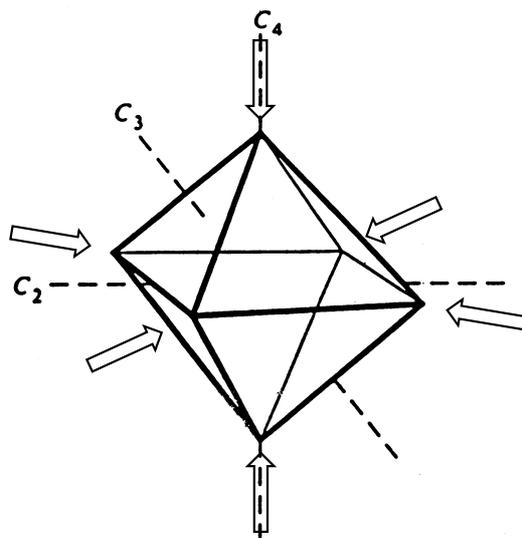
Die Anpassung der LGOs an die Symmetrie der Metall-Orbitale erfolgt als Reduktion des "Supervektors" aus den sechs Liganden-Orbitalen in der  $O_h$ -Punktgruppe. Jede Komponente ist ein LGO, eine Symmetrie-angepasste Linearkombination der Ligandenorbitale (zu Englisch SALCs, *Symmetry Adapted Linear Combination*).

#### 4.9 Reduzible Darstellung $\Gamma_\sigma$ für oktaedrische Komplexe

Für die Reduktion braucht man die Charaktere der reduzierten Darstellung  $\Gamma_\sigma$ . Wie in 4.4 erwähnt, kann man für  $\sigma$ -Bindungen häufig eine vereinfachte Methode anwenden, um diese zu bestimmen: *Der Charakter einer Symmetrieoperation (SO) ist gleich der Anzahl der Vektoren, die bei Einwirken dieser Symmetrieoperation in Ruhe bleiben.*

Die mathematische Grundlage dieser Regel ist in der Transformationsmatrix zu finden. Da jede in Ruhe bleibende Komponente in sich selbst transformiert wird, muss an dieser Stelle eine "1" auf der Diagonale der Matrix erscheinen. Wenn eine Komponente "verschoben" wird, befindet sich eine Null auf der Diagonale der Matrix. Da der Charakter gleich der Spur der Transformationsmatrix ist, gibt jede Komponente, die in Ruhe bleibt, einen "+1"-Beitrag zum Charakter.

Für jede Symmetrieoperation muss dann man abzählen, wie viele Vektoren in Ruhe bleiben:



$O_h$	$E$	$8 C_3$	$6 C_2$	$6 C_4$	$3 C_2^*$	$i$	$6 S_4$	$8 S_6$	$3 \sigma_h$	$6 \sigma_d$
$\Gamma_\sigma$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

\*  $C_2 = C_4^2$

Die Identität  $E$  lässt alle sechs Vektoren in Ruhe und daher ist der entsprechende Charakter = 6.

Die  $C_3$ -Achsen bilden einen Winkel mit allen sechs Liganden, die daher untereinander getauscht werden. Deshalb ist der Charakter = 0. Man beachte, dass die  $O_h$ -Punktgruppe vier  $C_3$ -Achsen enthält. Eine  $C_3$ -Rotation kann aber entweder in *Gegen-* oder in *Uhrzeigersinn* stattfinden und für jede Drehrichtung gibt es eine Rotationsmatrix. Deshalb gibt es mathematisch gesehen acht mögliche  $C_3$ -Rotationen, die in der Gesamtzahl der Symmetrieoperationen  $h$  (und somit in der Reduktionsformel) berücksichtigt werden müssen.

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	$(xz, yz, xy)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$(x, y, z)$
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

Die  $C_2$ -Achsen stehen ebenfalls schräg zu den Liganden, was zu einem Charakter = 0 führt. Man beachte, dass die  $O_h$ -Charaktertafel insgesamt sechs  $C_2$ -Achsen angibt, weil das Resultat einer  $180^\circ$ -Rotation ungeachtet des Rotationssinns dasselbe ist. Somit existiert nur eine Rotationsmatrix pro  $C_2$ -Achse.

Jede  $C_4$ -Achse verläuft durch zwei Liganden, die in Ruhe belassen werden (Charakter = 2). Die anderen vier werden vertauscht und geben einen Beitrag gleich null.

Wie in der Fussnote zur Zusammenfassung der Charaktere angemerkt haben die 3  $C_2$ -Achsen die gleiche Richtung wie die  $C_4$ -Achsen. Sie entsprechen  $C_4^2$ . Deshalb ist auch hier der Charakter = 2.

Das Inversionszentrum  $i$  tauscht alle *trans*-stehenden Liganden paarweise aus (Charakter = 0).

Die sechs (=  $2 \times 3$ )  $S_4$ -Drehspiegelachsen haben die gleichen Ausrichtungen wie die  $C_4$ -Achsen. Die Drehung vertauscht die Liganden in der Ebene senkrecht zur  $S_4$ . Die Spiegelung vertauscht die Liganden entlang einer  $S_4$ -Achse. Der Gesamtbeitrag ist gleich null.

Wie die  $C_3$ -Achsen stehen die  $S_6$ -Drehspiegelachsen schräg zu allen Liganden und geben einen Beitrag gleich null.

Jede  $\sigma_h$ -Spiegelebene enthält vier Liganden (Charakter = 4). Die zwei dazu senkrecht stehenden Liganden geben einen Beitrag gleich null.

Die  $\sigma_d$ -Spiegelebenen enthalten nur zwei Liganden (Charakter = 2).

Mit den Zahlenwerten der Charaktere ist es jetzt möglich, die reduzible Darstellung  $\Gamma_\sigma$  für die  $\sigma$ -Bindung in oktaedrischen Komplexen zu reduzieren.

#### 4.10 Reduktion für $\Gamma_\sigma$ in oktaedrischen Komplexen

Mit der Reduktionsformel rechnet man, wie oft ( $N$ -mal) eine bestimmte irreduzible Darstellung in der reduzierten Darstellung  $\Gamma_\sigma$  enthalten ist:

$$N = \frac{1}{h} \sum_x \chi_r^x \cdot \chi_i^x \cdot n^x$$

Dazu muss noch die Gesamtzahl der Symmetrieeoperationen  $h$  bestimmen. Diese beträgt 48:

$O_h$		$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2^*$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
$\Gamma_\sigma$		6	0	0	2	2	0	0	0	4	2	$h = 48$	
	$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
1	$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$(R_x, R_y, R_z)$	
0	$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		$x^2 + y^2 + z^2$
1	$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
0	$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(xz, yz, xy)$	
0	$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		
0	$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$(x, y, z)$	
0	$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
0	$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
1	$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$(x, y, z)$	
0	$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

Mit Hilfe der Reduktionsformel stellt man fest, dass  $\Gamma_\sigma$  folgende irreduziblen Darstellungen enthält:

$$\Gamma_\sigma = a_{1g} + e_g + t_{1u}$$

Dies heisst, dass die sechs symmetrieangepassten LGOs aus einem  $a_{1g}$ -LGO, einem  $e_g$ -LGO und einem  $t_{1u}$ -LGO bestehen. Man beachte, dass diese Ligandengruppenorbitale insgesamt sechs sind, weil die  $e_g$ -bzw.  $t_{1u}$ -LGOs zwei bzw. drei entartete Orbitale enthalten.

Durch die Reduktion hat man die Symmetrie der LGOs an die Symmetrie der Metallorbitale angepasst. Man muss nur noch erkennen, welche Metallorbitale die passende Symmetrie besitzen, um mit den LGOs zu interagieren. Die Basisfunktionen der  $O_h$ -Punktgruppe zeigen, dass die Metallorbitale folgende Symmetrien besitzen:

$$\begin{aligned}
 3d &\rightarrow (2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2): e_g & (xz, yz, xy): t_{2g} \\
 4s &\rightarrow x^2 + y^2 + z^2: a_{1g} \\
 4p &\rightarrow (x, y, z): t_{1u}
 \end{aligned}$$

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	$(xz, yz, xy)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$(x, y, z)$
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

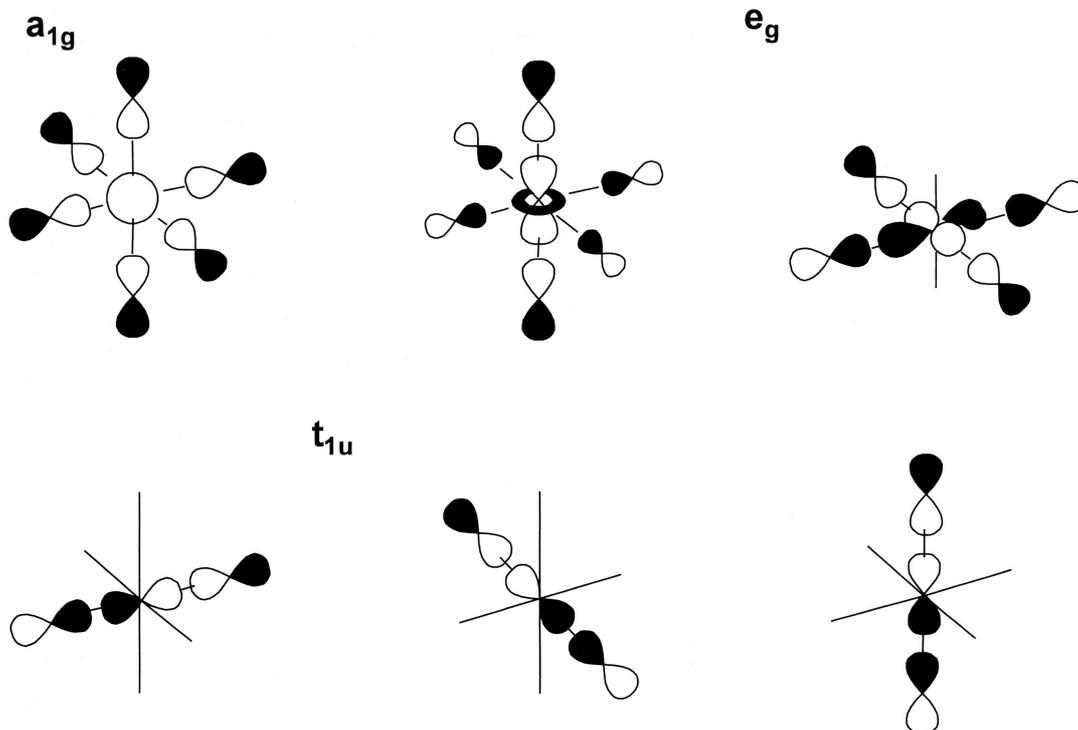
Demzufolge wird das  $a_{1g}$ -LGO mit dem  $s$ -Orbital interagieren, das zweifach entartete  $e_g$ -LGO mit dem entarteten  $(z^2, x^2 - y^2)$ -Orbitalenpaar und  $t_{1u}$ -LGO mit den  $p$ -Metallorbitalen.

Im nächsten Abschnitt wird die Frage beantwortet, welche Form die LGOs haben.

#### 4.11 Die Form der LGOs

Die Form der LGOs wird hier anschaulich aus der Form der Metall-Orbitale der gleichen Symmetrie hergeleitet (Abb. 4.1):

Abb. 4.1 Bindende Molekülorbitale für  $[M(L_6)]$



Die Wellenfunktion des  $s$ -Orbitals hat das gleiche Vorzeichen in allen Richtungen. Deshalb muss das  $a_{1g}$ -LGO so aufgebaut sein, dass alle Lappen, die gegen das Metall zeigen, das gleiche Vor-

zeichen besitzen. Das relative Vorzeichen entscheidet, ob die Interaktion bindend oder antibindend ist. In Abb. 4.1 werden die Wellenfunktionen des Metalls und der Liganden mit dem gleichen Vorzeichen kombiniert. Deshalb sind die entstehenden MOs *bindend*. In den *antibindenden MOs* (nicht gezeigt) sind die Vorzeichen der Metallorbitale und der LGOs umgekehrt und eine Knotenfläche verläuft zwischen Metall und Liganden. In der Abbildung sind der Einfachheit halber die Wellenfunktionen auf Metall und Liganden gleichmässig verteilt. Dies trifft nicht (immer) zu und wird später in mehr Detail besprochen.

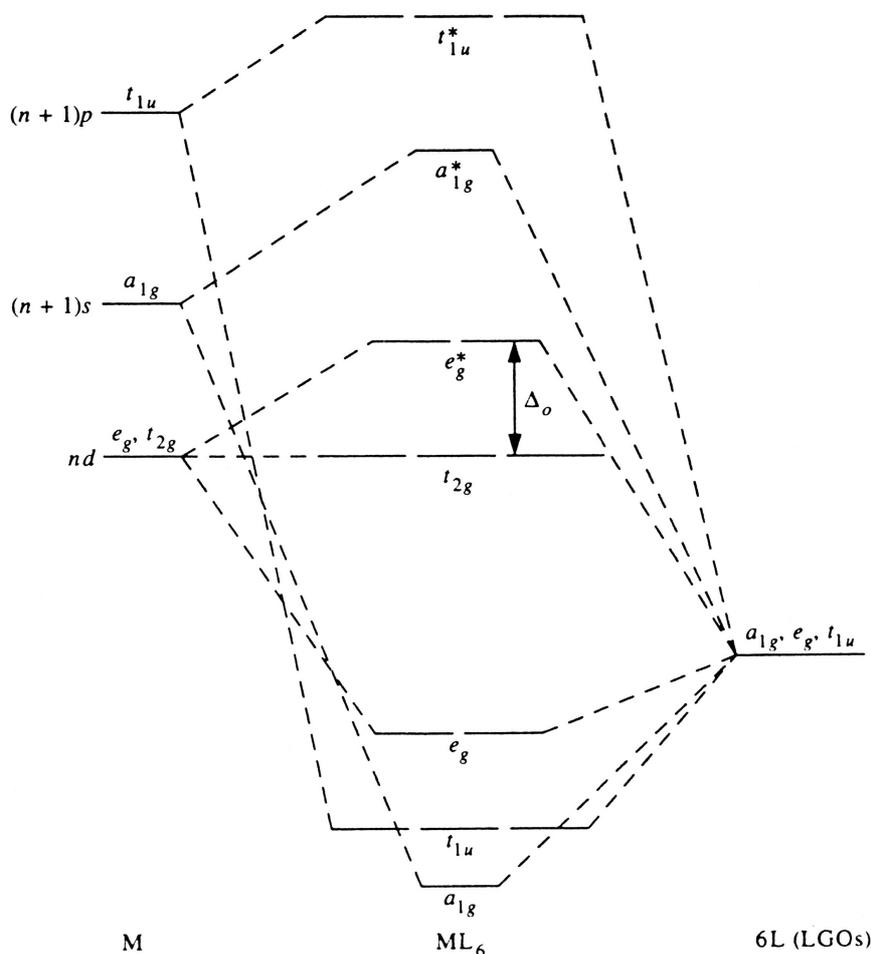
Analog kann man die  $z^2$ - und  $x^2 - y^2$ -Orbitale verwenden, um die Form der  $e_g$ -LGOs zu bestimmen. Dasselbe gilt für die  $p$ -Metall-Orbitale und die dazu passende  $t_{1u}$ -LGO. Man beachte, dass ein bestimmtes LGO nur die Orbitale der jeweiligen Liganden enthält, die mit dem passenden Metall-Orbital interagieren können: So enthält das  $t_{1u}$ -LGO, das mit dem  $p_x$ -Metall-Orbital interagiert, nur die  $p$ -Liganden-Orbitale, die auf der  $x$ -Achse liegen.

Man beachte, dass die Metall- $t_{2g}$ -Orbitale keinen passenden Partner in den LGOs finden! Daher können sie nicht mit den Ligandenorbitalen überlappen und bleiben *nichtbindend*.

#### 4.12 Energieniveaudiagramm für oktaedrische Komplexe – 1

Oktaedrische Komplexe bieten ein einfaches Bild: Die sechs LGOs finden insgesamt sechs Metall-Orbitale mit der passenden Symmetrie. Drei der neun Metallorbitale bleiben nichtbindend ( $t_{2g}$ ). Demzufolge gibt es sechs bindende (siehe Ab. 4.1), drei nichtbindende und sechs antibindende Molekülorbitale. Ihre Energien sind in Abb. 4.2 qualitativ dargestellt.

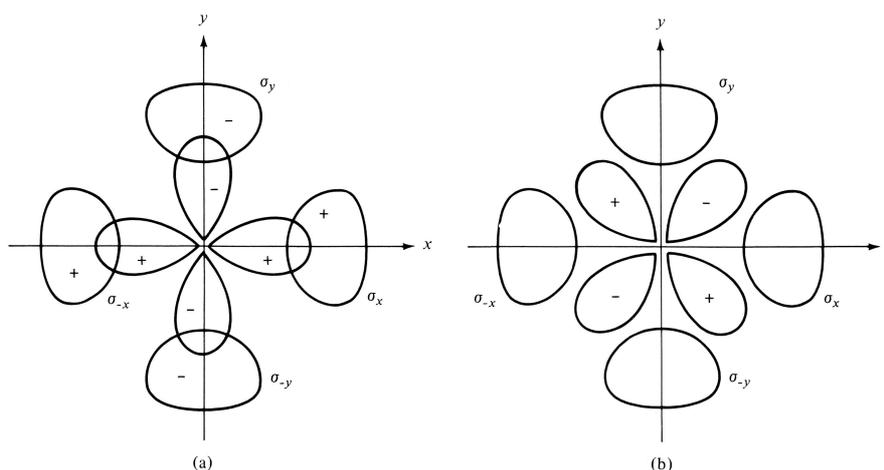
Abb. 4.2 Allgemeines Energieschema für  $[M(L)_6]$ -Komplexe (nur  $\sigma$ -Bindung)



Üblicherweise werden links die Energien der Metall-Orbitale angegeben, rechts die der LGOs. In der Mitte zeichnet man die Energien der Molekülorbitale (MOs).

Für Anfänger sind solche Diagramme immer abschreckend. Deshalb sollte man von Anfang an systematisch vorgehen, d.h. Metall-Orbitale mit den LGOs *der gleichen Symmetrie* interagieren lassen.

In der  $O_h$ -Punktgruppe sind die  $d$ -Orbitale des Metalls in  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Sätze aufgeteilt. Die  $e_g$ -Orbitale ( $x^2-y^2$  und  $z^2$ ) interagieren mit den  $e_g$ -LGOs. Bei geeigneter Wahl der Vorzeichen für die Wellenfunktionen der LGOs ergibt sich eine positive Überlappung mit dem  $x^2-y^2$ -Orbital (a). Dagegen ist eine positive Überlappung mit dem  $xy$ -Orbital nicht möglich, wie immer man die Vorzeichen für die LGOs wählt (b):



Demzufolge bilden die  $e_g$ -Metallorbitale und  $e_g$ -LGOs einen Satz von zwei entarteten  $\sigma$ -bindenden Orbitalen ( $e_g$  in Abb. 4.1) und die entsprechenden  $\sigma$ -antibindenden Orbitale  $e_g^*$ . Kein LGOs besitzt die  $t_{2g}$ -Symmetrie und daher bleiben die  $t_{2g}$ -Metallorbitale nichtbindend. Deshalb ist die Energie der  $t_{2g}$ -Metallorbitale die gleiche im freien Ion und im Komplex. Man kann auch anschaulich erkennen, dass keine Überlappung zwischen den Ligandenorbitalen und den  $t_{2g}$ -Metallorbitalen möglich ist, weil die Liganden auf den Knotenebenen der  $t_{2g}$ -Orbitale liegen. Somit löschen sich die Beiträge auf beiden Seiten der Knotenebenen gegenseitig aus (siehe (b) oben).

Demzufolge liegt die Energie der  $\sigma$ -antibindenden  $e_g^*$ -Orbitale höher als die der  $t_{2g}$ -Metall-Orbitale. In Abschnitt 4.13 wird dies Merkmal weiter diskutiert.

Das  $s$ -Orbital des Metalls hat  $a_{1g}$ -Symmetrie und interagiert mit dem  $a_{1g}$ -LGO. Das bindende  $a_{1g}$ -MO ist in Abb. 4.1 dargestellt. Das antibindende Orbital  $a_{1g}^*$  hat bis auf die relativen Phasen der Metall- und Liganden-Komponenten die gleiche Form wie  $a_{1g}$ . Abb. 4.1 suggeriert, dass das bindende  $a_{1g}$ -MO am stabilsten ist. Da alle Energiediagramme dieser Abhandlung *qualitativ* sind, soll man nicht allzu viel Wert auf kleine Energie-Unterschiede legen. Trotzdem kann man die relativen Energien der bindenden  $a_{1g}$ - und  $e_g$ -bindenden MOs damit rechtfertigen, dass die  $nd$ -Orbitale weniger stark mit den LGOs interagieren als die  $(n+1)s$  und  $(n+1)p$ -Orbitale, weil sie eine kleinere Hauptquantenzahl besitzen und daher weniger ausgedehnt sind als letztere (siehe auch Abb. 1.2).

Die  $p$ -Metallorbitale ( $t_{1u}$ ) interagieren mit dem LGO der gleichen Symmetrie und bilden paarweise bindende (Abb. 4.1) und antibindende  $t_{2u}$ -MOs mit den Energien, die in Abb. 4.2 dargestellt sind.

### 4.13 Dative Bindung, Elektronenlokalisierung, Kovalenz

Wie in Kap. 1 besprochen ist die koordinative Bindung dativ. Diese Tatsache kann man aus dem Energieschema ablesen (Abb. 4.2): Die Energie der bindenden MOs liegen näher an den Energien der LGOs als an den Energien der Metall-Orbitale. Nach den MO-LCAO-Prinzipien folgt daraus, dass die bindenden Elektronen vorwiegend auf den Liganden lokalisiert sind, weil die bindenden

MOs eher von Liganden-Orbitalen beschrieben werden. Analog sind die antibindenden MOs mehrheitlich auf dem Metall lokalisiert – und werden somit eher von Metall-Orbitalen beschrieben.

Diese Eigenart der dativen Bindung trifft man hier nicht zum ersten Mal. Man denke an die MO-LCAO-Beschreibung des HF-Moleküls: Das  $2p$ -Atomorbital des Fluors liegt energetisch viel tiefer als das  $1s$ -Orbital des Wasserstoffatoms, weil Fluor viel elektronegativer ist als Wasserstoff. Da die Energiedifferenz zwischen den wechselwirkenden Orbitalen gross ist, ist die Überlappung der  $2p(\text{F})$ - und  $1s(\text{H})$ -Orbitale gering. Deshalb liegt die Energie des  $\sigma$ -bindenden MO nur wenig unterhalb der Energie des  $2p(\text{F})$ -Orbitals – und das  $\sigma^*$ -antibindende MO liegt energetisch nur wenig oberhalb  $1s(\text{H})$ . Die Kovalenz (= Überlappung der Orbitale) ist gering und trägt wenig zur Bindungsenergie bei, die vorwiegend aus elektrostatischen Wechselwirkungen stammt (siehe unten).

Im MO-LCAO bestimmt die relative Energie der wechselwirkenden Atomorbitale deren Anteil an den MOs (allgemein sagt man, dass das Molekülorbital dem Atomorbital "ähneln", das energetisch am nächsten liegt). Mit HF als Beispiel: Das besetzte  $\sigma$ -bindende MO besteht zum grössten Teil aus einem  $2p$ -Orbital des Fluors, weil dessen Energie am nächsten liegt. Dies bedeutet, dass die zwei Bindungselektronen vorwiegend auf dem F-Atom lokalisiert sind. Daher trägt das F-atom eine wesentliche negative Ladung und die H–F-Bindung besitzt eine starke ionische Komponente. Die Situation ist analog für die koordinative Bindung (siehe unten).

Wie soeben besprochen sind Energie und Lokalisierung der MOs eng verknüpft. Aus den Prinzipien der MO-LCAO-Theorie weiss man, dass die Überlappung zwischen den Orbitalen der gebundenen Atome – und somit die Stärke ihrer Interaktion – von ihrer Energiedifferenz abhängt. Mit dem HF-Beispiel wurde die Situation von zwei Bindungspartnern mit grosser Elektronegativitätsdifferenz zusammengefasst. Sind die Elektronegativitäten der wechselwirkenden Atome und somit die Energien der Atomorbitale ähnlich, ist die Wellenfunktion der MOs eher gleichmässig auf beide Atome verteilt. Die Bindung hat einen starken kovalenten Charakter und ist nicht besonders polar.

In Übergangsmetallkomplexen trifft man unterschiedliche Situationen an: Die koordinative Bindung deckt das ganze Spektrum zwischen ionisch und kovalent ab. Im MO-LCAO-Ansatz kann diese Nuancen anhand der Energiedifferenz zwischen Metall- und Ligandenorbitalen darstellen. In Abb. 4.2 z.B. liegt die Energie der LGOs deutlich unterhalb der Energie der  $d$ -Metallorbitale, die das Elektronenpaar des Donors aufnimmt. Dies spiegelt sich in den Koeffizienten der Linearkombinationen wider, die die MOs beschreiben: Das bindende  $e_g$ -MO hat vorwiegend Ligandencharakter (das grösste Koeffizient ist das des Ligandenorbitals), während das antibindende  $e_g^*$ -Orbital eher aus dem Metall-Orbital stammt. Daher kann man näherungsweise die  $e_g^*$ -MOs und die  $(x^2-y^2, z^2)$ -Metallorbitale gleichstellen. In dieser Situation hat die M–L-Bindung eine wesentliche ionische Komponente. Wenn die Energien von LGOs und Metallorbitalen ähnlicher werden, nimmt die Kovalenz zu. Diese Überlegungen sind wichtig, um die Beziehung zwischen MO-LCO und KFT zu verstehen (siehe unten).

#### 4.14 MO-LCAO und Beziehung zur KFT

Die  $t_{2g}$ -Orbitale sind reine Atomorbitale des Metalls, weil sie nichtbindend sind. Obwohl die  $e_g^*$ -Orbitale Molekülorbitale sind, werden sie mehrheitlich durch die  $(x^2-y^2, z^2)$ -Metallorbitale beschrieben, weil die Bindung dativ ist (siehe oben). Je polarer/ionischer die M–L-Bindung, desto treffender diese Annahme. Deshalb kann man die antibindenden  $e_g^*$ -Orbitale als reine Metallorbitale betrachten.

Die obige Vereinfachung hat weit reichende Folgen. Betrachtet man die Energieniveaus in Abb. 4.2 aus dieser Perspektive, fällt sofort auf, dass die Situation der  $d$ -Metallorbitale in Bezug auf Energie in MO-LCAO und KFT analog ist ( $e_g$ -Orbitale energetisch höher als  $t_{2g}$ -Orbitale). Aus der KFT nennt man die Energiedifferenz zwischen  $t_{2g}$  und  $e_g$   $\Delta_o$ . Im MO-LCAO-Ansatz ist es naheliegend, dass die Energie der  $e_g$ - höher ist als die  $t_{2g}$ -Orbitale, weil die  $e_g$ -Orbitale antibindend sind, die  $t_{2g}$ -Orbitale aber nichtbindend.

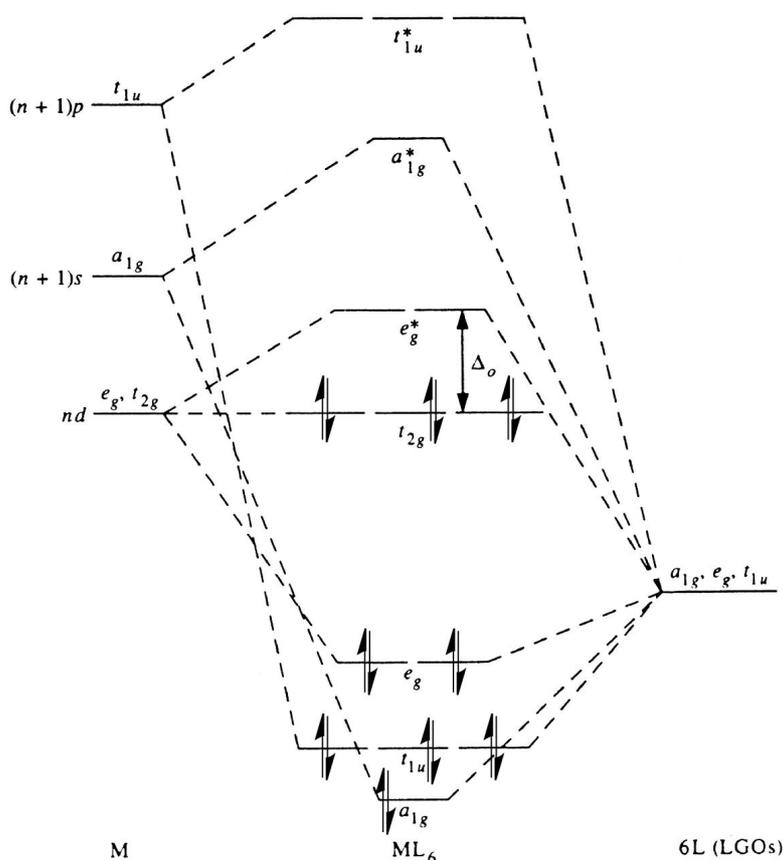
Man beachte, dass diese Analogie zwischen KFT und MO-LCAO nur möglich ist, weil man die  $e_g$ -MOs des Komplexes als reine  $e_g$ -Metall-Atomorbitale betrachtet. Nochmals: dies ist zulässig, weil die M-L-Bindung dativ ist und somit asymmetrisch: Das bindende MO befindet sich vorwiegend auf den Donoren (den Liganden), während die Wellenfunktion der antibindenden MOs mehrheitlich auf dem Metall lokalisiert ist.

#### 4.15 Energieniveaudiagramm für low-spin $d^6$ oktaedrische Komplexe

Als Referenz für die obige Diskussion wurde  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  gewählt, ein low-spin  $d^6$ -Komplex von Co(III). Die low-spin-Konfiguration impliziert, dass  $\Delta_o > P$  ist. Um diese Bedingung zu erfüllen, müssen die  $e_g^*$ -Orbitale einen wesentlichen antibindenden Charakter besitzen, was wiederum heisst, dass die Co-L-Bindung stark ist. Schliesslich bedeutet dies, dass die bindenden  $e_g$ -Orbitale energetisch tief liegen. Die  $e_g^*$ -Orbitale sind etwa wie der Spiegel von *Alice in Wonderland*: Ihre Destabilisierung ist ein Mass für die Stabilität der bindenden Orbitale.

In einem oktaedrischen low-spin  $d^6$ -Komplex enthalten die sechs bindenden Orbitale ( $e_g, a_{1g}, t_{1u}$ ) die zwölf Elektronen der dativen Bindung aus den Liganden. Die  $t_{2g}$ -Orbitale sind vollständig besetzt, was keinen negativen Einfluss auf die Energie hat, weil sie  $\sigma$ -nichtbindend sind (man wird später sehen, dass die  $t_{2g}$ -Orbitale an der  $\pi$ -Bindung beteiligt sein können). Alle  $\sigma$ -antibindenden Orbitale ( $e_g^*, a_{1g}^*, t_{1u}^*$ ) sind leer. Insgesamt ist diese eine energetisch sehr günstige Situation.

Abb. 4.3 Energieschema für oktaedrische low-spin  $d^6$ -Komplexe (nur  $\sigma$ -Bindung)

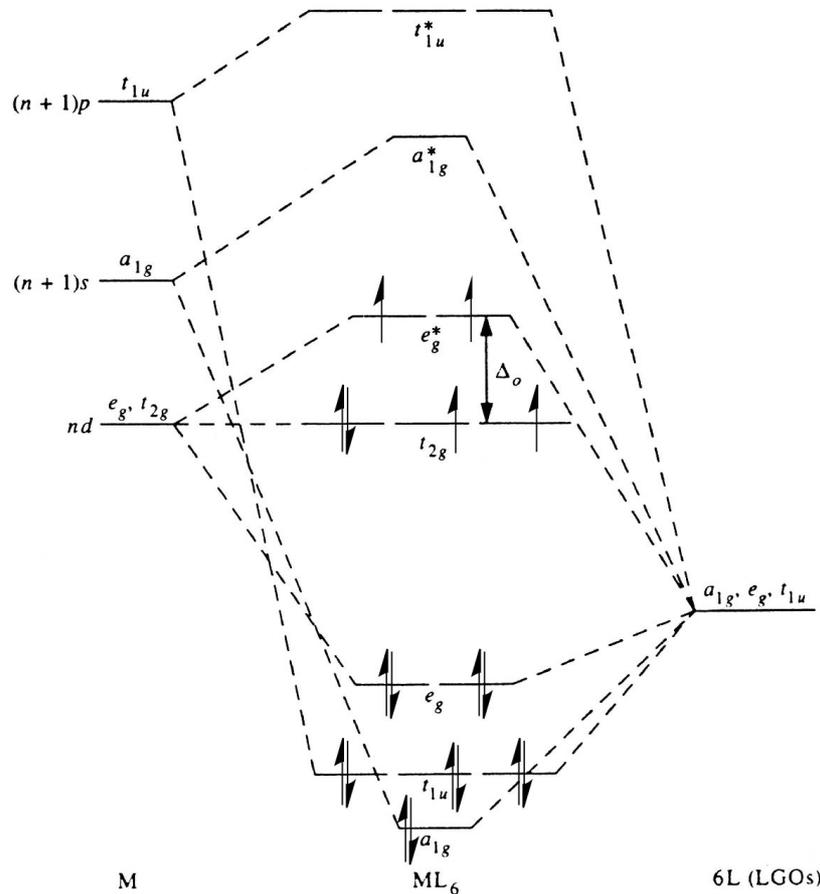


Man beachte die Verknüpfung zur KFT: Starkfeldliganden (KFT-Argument) bilden starke kovalente Bindungen (MO-LCAO-Argument). Die Energie der  $\sigma$ -bindenden Orbitale ist niedrig, die Energie der  $\sigma^*$ -antibindenden Orbitale (inkl.  $e_g^*$ ) hoch. Demzufolge ist die Energielücke zwischen nichtbindenden  $t_{2g}$  und antibindenden  $e_g^*$ -Orbitale (d.h.  $\Delta_o$ ) gross. Fazit: Die KFT stellt (nur) die Effekte auf nicht- und antibindende Orbitale dar!

#### 4.16 Energieniveaudiagramm für high-spin d<sup>6</sup> oktaedrische Komplexe

Aus der KFT ist bekannt, dass d<sup>6</sup>-Komplexe auch high-spin sein können. Ein Beispiel dafür ist [CoF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. High-spin d<sup>6</sup>-Komplexe haben die t<sub>2g</sub><sup>4</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup>-Konfiguration und enthalten somit vier ungepaarte Elektronen. Deshalb muss das Energiediagramm folgendermassen aussehen:

Abb. 4.4 Energieschema für oktaedrische high-spin d<sup>6</sup>-Komplexe (nur σ-Bindung)



Im MO-LCAO erkennt man, dass in high-spin Komplexen σ-antibindende Orbitale besetzt sind. Was auf den ersten Blick als ungünstig erscheint (die Besetzung von antibindenden Orbitalen), erweist sich als harmlos: Der Komplex ist high-spin, weil  $\Delta_o$  klein ist – und somit sind die  $e_g^*$ -Orbitale nur *schwach* antibindend sind! Das System ist trotzdem stabil, weil  $\Delta_o$  kleiner ist als die Paarbildungsenergie  $P$ .

Die geringe Aufspaltung zwischen bindenden und antibindenden Orbitalen ist ein Zeichen dafür, dass die Kovalenz der Co–F-Bindung eher gering ist – die Bindung hat eine starke ionische Komponente.

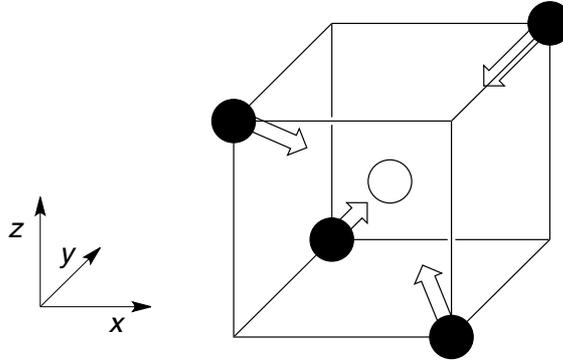
#### 4.17 Tetraedrische Komplexe – MOs

Die MO-LCAO-Behandlung der tetraedrischen Komplexe korrigiert einige irreführenden Eindrücke, die in der KFT entstanden sind. Insbesondere wird es klar werden, dass die geringe LFSE, die typisch für tetraedrische Komplexe ist, gar nicht nachteilig ist. Aber immer der Ordnung nach.

Man betrachte den allgemeinen tetraedrischen Komplex [M(L)<sub>4</sub>] (z.B. [FeCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>) in der T<sub>d</sub>-Punktgruppe (Charaktertafel auf nächster Seite). Die neun Metallorbitale (und ihre Symmetrie) sind:

$$3d (e, t_2) \quad 4s (a_1) \quad 4p (t_2)$$

Es fällt auf, dass die  $(z^2, x^2-y^2)$ - und  $(p_x, p_y, p_z)$ -Orbitale die gleiche Symmetrie besitzen, obwohl die  $d$ -Orbitale  $g$  und die  $p$ -Orbitale  $u$  sind. Dies ist möglich, weil die  $T_d$ -Punktgruppe nicht zentrosymmetrisch ist. Somit entfällt die  $g/u$ -Unterscheidung, was weit reichende Folgen für die Bindung hat. Die Cl-Liganden besitzen vier  $3p$ -Orbitale, die tetraedrisch angeordnet sind. Wie in der KFT muss man die vier Liganden auf alternierende Ecken eines Würfels verteilen, damit die  $S_4$ -Drehspiegelachsen (die Drehachsen mit der grössten Zähligkeit) als Koordinatensystem festgelegt werden.



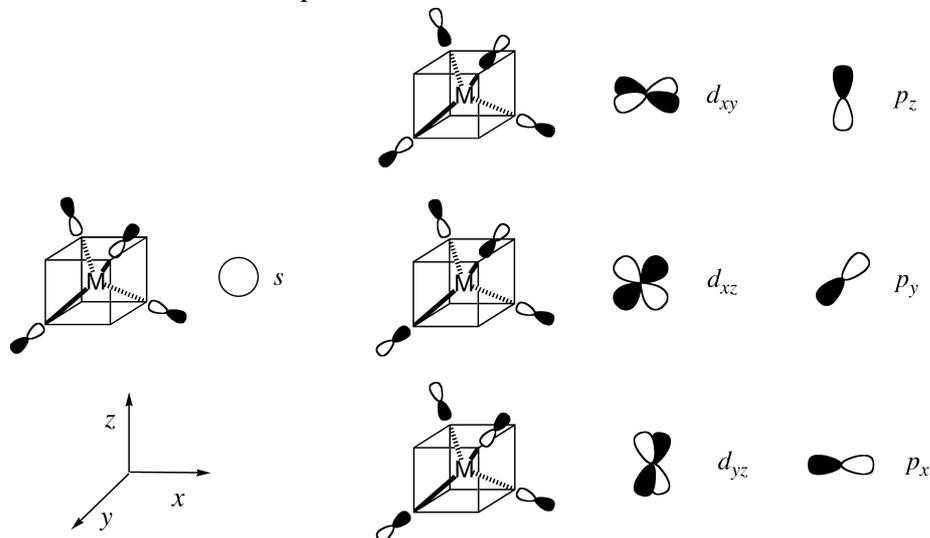
Für die Bestimmung der Charaktere der reduziblen Darstellung  $\Gamma_\sigma$  soll man beachten, dass die Liganden auf den  $C_3$ -Achsen entlang der Raumdiagonalen des Würfels liegen. Deshalb lässt jede  $C_3$ -Achse jeweils einen Vektor in Ruhe (Charakter = 1). Die gleich verlaufenden  $C_2$  und  $S_4$ -Achsen lassen keinen Vektor in Ruhe (beide Charaktere = 0). Auf jeder  $\sigma_d$ -Diagonalspiegelebene liegen jeweils zwei Liganden (Charakter = 2):

$\Gamma_\sigma$		4	1	0	0	2	
	$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h = 24$
1	$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
0	$A_2$	1	1	1	-1	-1	
0	$E$	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
0	$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
1	$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$

Unter Anwendung der Reduktionsformel  $N = \frac{1}{h} \sum_x \chi_r^x \cdot \chi_i^x \cdot n^x$  erhält man  $\Gamma_\sigma = a_1 + t_2$ .

Die 4 LGOs bestehen aus 1 LGO mit  $a_1$ -Symmetrie und aus einem Satz von drei entarteten LGOs mit  $t_2$ -Symmetrie (Abb. 4.4).

Abb. 4.5 LGOs tetraedrischer Komplexe



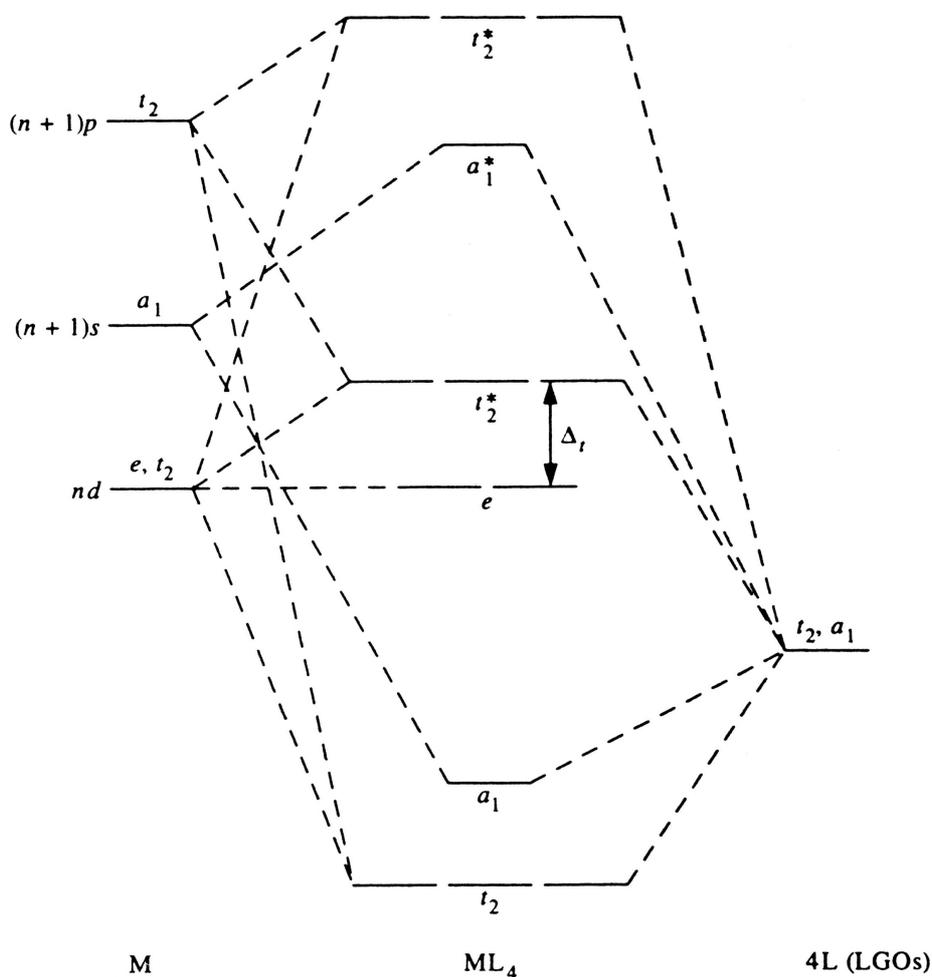
Der Übersichtlichkeit halber sind in Abb. 4.4 die LGOs und die dazu passenden Metallorbitale *von-einander getrennt* dargestellt. Gezeigt ist die *in-phase*-Kombination (also für bindende Orbitale). Man beachte, dass das  $t_2$ -LGO mit *zwei Sätzen von Metallorbitalen* der gleichen Symmetrie ( $t_2$ ) interagiert. Diese sind die  $(p_x, p_y, p_z)$ - und die  $(xy, xz, yz)$ -Orbitale. Dies ist ein sehr wichtiges Merkmal und wird unter eingehend besprochen. Die Metall- $e$ -Orbitale finden keinen passenden Partner in den LGOs und bleiben nichtbindend.

#### 4.18 Tetraedrische Komplexe – Energiediagramm

Da die Metall- $e$ -Orbitale ( $z^2, x^2-y^2$ ) nichtbindend bleiben, sind ihre Energien im Komplex gleich wie im freien Ion.

Das  $a_1$ -LGO interagiert mit dem  $s$ -Orbital (ebenfalls  $a_1$ ). Das  $s$ -Metallorbital ist kugelförmig und kann deshalb mit allen Ligandenorbitalen effizient überlappen. Aus der Wechselwirkung entsteht das bindende  $a_1$ -MO mit vorwiegend Liganden Charakter und das antibindende  $a_1^*$ , dass eher auf dem Metall lokalisiert ist.

Abb. 4.6 Energiediagramm tetraedrischer Komplexe



Die Situation der  $t_2$ -Orbitale ist komplexer. Dem  $t_2$ -LGO stehen *zwei Sätze von  $t_2$ -Metall-Orbitalen* gegenüber,  $(xy, xz, yz)$  und  $(p_x, p_y, p_z)$ . Hinzu kommt, dass die Überlappung zwischen Metall- und Liganden-Orbitalen weniger effizient ist als für die  $a_1$ -Orbitale, weil die  $t_2$ -Metall-Orbitale gerichtet sind (anstatt kugelsymmetrisch wie das  $s$ -Orbital) und die Achsen der Metall- und Liganden- $t_2$ -Orbitale *nicht kollinear* sind (= stehen schräg zu einander). Demzufolge ist ihre Überlappung wenig

effizient, was zur Folge hat, dass die antibindenden MOs aus den  $(xy,xz,yz)$ - und  $(p_x,p_y,p_z)$ -Orbitalen nur wenig destabilisiert sind.

Trotzdem ist das bindende  $t_2$ -MO wesentlich stabiler als  $a_1$ , weil das  $t_2$ -LGO mit *zwei* Sätzen von Metall-Orbitalen interagiert und (sozusagen) "zweimal stabilisiert wird". Deshalb bildet das  $t_2$ -LGO ein stabiles bindendes MO (also eine starke Bindung) *obwohl* seine Überlappung mit den Metall-Orbitalen suboptimal ist. Man könnte sagen, darin liege die Genialität der tetraedrischen Komplexe!

Interessant ist der Vergleich mit der KFT:  $\Delta_t$  entspricht der Energielücke zwischen nicht- und antibindenden  $d$ -Orbitalen. Wie von der KFT vorausgesagt, sind die  $t_2$ -Orbitale für die  $d^3$ - bis  $d^{10}$ -Elektronenkonfigurationen besetzt. Dieser Umstand führt nicht zu einer starken Destabilisierung des Komplexes, weil die  $t_2$ -Orbitale eben nur schwach antibindend sind – oder, in der Sprache der KFT –  $\Delta_t$  kleiner ist als  $\Delta_o$ . In der Tat ist der antibindende Effekt, der aus dem  $t_2$ -LGO stammt, zwischen den  $(xy,xz,yz)$ - und den  $(p_x,p_y,p_z)$ -Orbitalen aufgeteilt. Tetraedrische Komplex sind trotz ihrer high-spin-Konfiguration stabil, weil die Besetzung der  $(xy,xz,yz)$ -Orbitale nur eine geringe Destabilisierung verursacht (und die  $(p_x,p_y,p_z)$ -Orbitale immer leer sind).

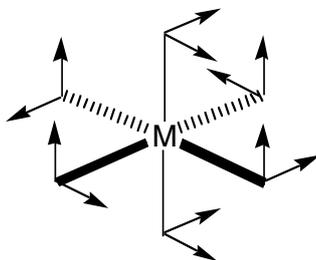
Ein weiteres wichtiges Merkmal des Energiediagramms ist, dass die  $t_2^*$ -Orbitale  $d/p$ -Mischcharakter haben (sie sind eine Linearkombination aus  $d(t_2)$ - und  $p$ -Orbitale). Daraus folgt, dass  $p$ - und  $d$ -Metallorbitale vermischt werden. Dies ist nur möglich, weil die  $T_d$ -Punktgruppe nicht zentrosymmetrisch ist, und die Unterscheidung zwischen  $g$ - und  $u$ -Orbitale entfällt. Im Kap. 5 (Elektronenspektren) wird man sehen, welche Konsequenzen daraus entstehen.

Die  $\sigma$ -Bindung in weiteren wichtigen Geometrien (v.a. quadratisch planar und trigonal bipyramidal) wird in den Übungen und Musterlösungen besprochen. Im nächsten Abschnitt wird die MO-LCAO-Behandlung der  $\pi$ -Bindung eingeführt.

#### 4.19 Die $\pi$ -Bindung in oktaedrischen Komplexen – Reduktion

Es wurde schon mehrmals erwähnt, dass die Behandlung der  $\pi$ -Bindung der grösste Vorteil des MO-LCAO-Ansatzes ist. Obwohl das allgemeine Verfahren keine prinzipiellen Unterschiede zur  $\sigma$ -Bindung aufweist, bietet die  $\pi$ -Bindung spezifische Schwierigkeiten, v.a. in der Definition der Charaktere der reduziblen Darstellung (siehe unten).

Man betrachte  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  als Beispiel. Die sechs Fluorido-Liganden besitzen die  $s^2p_x^2p_y^2p_z^2$ -Konfiguration. Die  $s$ -Elektronen liegen energetisch sehr tief und spielen keine Rolle in der M-L-Bindung. Ein  $p(\text{F})$ -Orbital zeigt zum Metall und bildet die dative  $\sigma$ -Bindung. Die anderen beiden  $p$ -Orbitale jedes Fluorid-Liganden sind ebenfalls doppelt besetzt, ihre Achsen liegen aber *senkrecht* zur M-L-Bindung. In Vektor-Form sieht es folgendermassen aus:



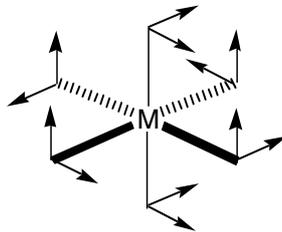
Für diese reduzible Darstellung aus zwölf Vektoren muss man die Charaktere definieren. Im Laufe dieses Verfahrens wird man erkennen, dass die für die  $\sigma$ -Bindung verwendete Vereinfachung (Vektor unverändert  $\rightarrow$  Charakter = 1) nicht (immer) taugt. Man kann aber damit anfangen ( $O_h$ -Charaktertafel auf nächster Seite).

Für die Identität  $E$  ist der Charakter = 12, weil alle Vektoren unverändert bleiben. Wie in der  $\sigma$ -Bindung vertauscht jede  $C_3$ - und  $C_2$ -Achse alle Liganden untereinander (Charakter = 0). Die  $C_4$ -

Achse vertauscht die Liganden in der Ebene senkrecht zur Achse. Die zwei Liganden auf der Achse (z.B. z) bleiben in Ruhe, aber die x- und y-Komponenten werden vertauscht.

Das Problem fängt mit den  $C_2 (= C_4^2)$ -Achsen an. Für die zwei Liganden entlang der z-Achse (eine  $C_2 (= C_4^2)$ -Achse) transformiert die Rotation um  $180^\circ$  den x-Vektor in  $-x$  und den y-Vektor in  $-y$ . Somit werden alle vier Vektoren der *trans*-diaxialen Liganden *in minus sich selbst* transformiert. Man erinnere sich, dass der Charakter gegenüber einer bestimmten Symmetrieeoperation die Spur der entsprechenden Transformationsmatrix ist. Daher beträgt der Charakter  $-4$  (die Liganden in der x,y-Ebene werden untereinander vertauscht und geben einen Beitrag gleich null).

Die Effekte des Inversionszentrums  $i$ , der  $S_4$ - und  $S_6$ -Achsen und der diagonalen Spiegelebenen  $\sigma_d$  kann man einfach nachvollziehen, während  $\sigma_h$  einen Kommentar verdient. Man betrachte die  $\sigma_h$ -(x,y)-Ebene. Die zwei Liganden auf der z-Achse geben keinen Beitrag zum Charakter, weil ihre Vektoren paarweise vertauscht werden. Die vier Liganden in der (x,y)-Ebene besitzen insgesamt vier z-Vektoren senkrecht zur Ebene und vier Vektoren, die in der Ebene liegen. Die vier Vektoren, die parallel zur z-Achse stehen, werden in minus sich selbst gespiegelt (Beitrag zum Charakter =  $-4$ ). Die vier Vektoren, die in der (x,y)-Ebene liegen, bleiben unverändert (Beitrag zum Charakter = 4). Deren Summe ist null.



$O_h$	$E$	$8 C_3$	$6 C_2$	$6 C_4$	$3 C_2^*$	$i$	$6 S_4$	$8 S_6$	$3 \sigma_h$	$6 \sigma_d$
$\Gamma_\pi$	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0

\*  $C_2 = C_4^2$

Die reduzible Darstellung kann jetzt reduziert werden:

$\Gamma_\pi$	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0	$h = 48$
$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
0	$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
0	$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
0	$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	$(R_x, R_y, R_z)$
1	$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	$(xz, yz, xy)$
1	$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	
0	$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
0	$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
0	$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	
1	$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	$(x, y, z)$
1	$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	-1	

Die Anwendung der Reduktionsformel ergibt:

$$\Gamma_\pi = t_{1g} + t_{2g} + t_{1u} + t_{2u}$$

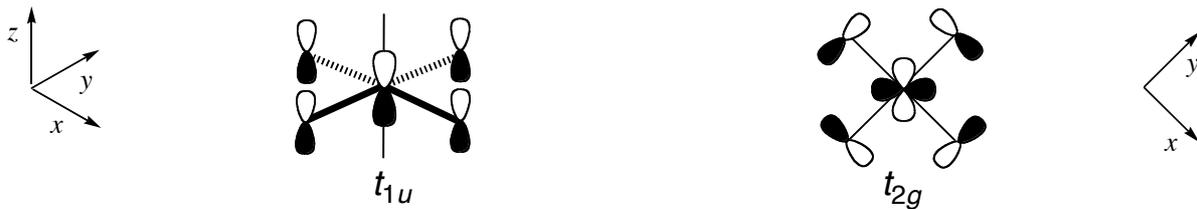
Als erste Kontrolle, man beachte, dass aus 12 Atomorbitale insgesamt 12 LGOs (4 Sätze von dreifach entarteten LGOs) gebildet wurden. Es fällt auf, dass das Metall  $t_{2g}$ - und  $t_{1u}$ -Orbitale besitzt, nicht aber  $t_{1g}$ - und  $t_{2u}$ -Orbitale. Demzufolge bleiben die  $t_{1g}$ - und  $t_{2u}$ -LGOs nichtbindend, weil sie mit keinem Metall-Orbital überlappen können. In anderen Worten heisst es, dass 12 der insgesamt 24 Elektronen der Fluorid-Liganden mit  $\pi$ -Symmetrie sich an der  $\pi$ -Bindung nicht beteiligen können:

$\pi$ -bindend:	$t_{2g}$	$t_{1u}$
$\pi$ -nichtbindend:	$t_{1g}$	$t_{2u}$

Wie in der  $\sigma$ -Bindung kann man die Metall-Orbitale der gleichen Symmetrie verwenden, um die Form der LGOs zu bestimmen.

#### 4.20 Form und Energie der $\pi$ -Orbitale

Die Metall-Orbitale, die sich *im Prinzip* für die  $\pi$ -Bindung eignen sind ( $p_x, p_y, p_z$ ) ( $t_{1u}$ ) und ( $xz, yz, xy$ ) ( $t_{2g}$ ). In der Tat ist aber die Überlappung zwischen den  $p$ -Metallorbitalen und den LGOs sehr klein, weil die  $p$ -Metallorbitale parallel zu den LGOs verlaufen. Man soll beachten, dass  $\pi$ -Bindungen nur für leichte Elemente (Hauptquantenzahl  $n = 2$ ) eine Rolle spielen. Ab  $n = 3$  sind die Atome zu gross, um eine effiziente Überlappung zwischen seitlich ausgerichteten  $p$ -Orbitale zu erreichen. Somit sind nur die  $t_{2g}$ -Metallorbitale wesentlich an der Bindung beteiligt. Die entsprechenden bindenden MOs sind unten rechts gezeigt:

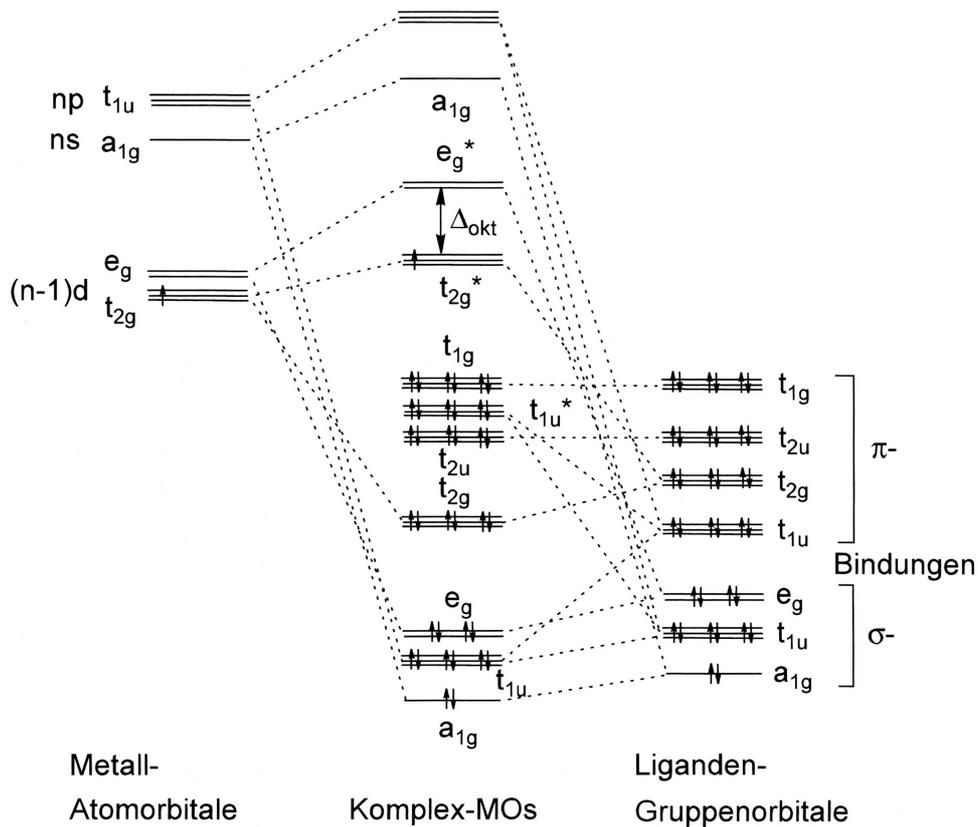


Die  $t_{2u}$ - und  $t_{1g}$ -LGOs finden kein Metall-Orbital der gleichen Symmetrie und bleiben nicht bindend:



Das Energieniveaudiagramm ( $\sigma + \pi$ ) für  $[M(L)_6] (O_h)$  ist in Abb. 4.7 gezeigt.

Abb. 4.7 Allgemeines  $\sigma + \pi$ -Energieschema für  $[M(L)_6]$ -Komplexe



In der  $\pi$ -Bindung ist es sehr wichtig, die Natur der Liganden zu beachten. Hier wird  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  diskutiert. Die  $p$ -Orbitale der Fluorido-Liganden besitzen alle die gleiche Energie (in Abb. 4.7 sind die Energien der  $\pi$ -LGOS nur aus Platzgründen höher als die der  $\sigma$ -LGOs gezeichnet). Demzufolge besteht die  $\pi$ -Bindung aus einer *Wechselwirkung zwischen Metallorbitalen mit  $\pi$ -Symmetrie und besetzten, energetisch tief liegenden Ligandenorbitalen* der gleichen Symmetrie. Definitionsgemäss ist diese  $\pi$ -Bindung *dativ*.

In oktaedrischen Komplexen sind für die  $\pi$ -Bindung nur Orbitale der  $t_{2g}$ -Symmetrie relevant. Deshalb werden die  $t_{2g}$ -LGOs *stabilisiert* und die  $t_{2g}$ -Metallorbitale *destabilisiert* (Abb. 4.7). Die anderen LGOs bleiben nichtbindend und können als *lone pairs* der Liganden betrachtet werden. Die Relevanz für die Elektronenkonfiguration wird im nächsten Abschnitt besprochen.

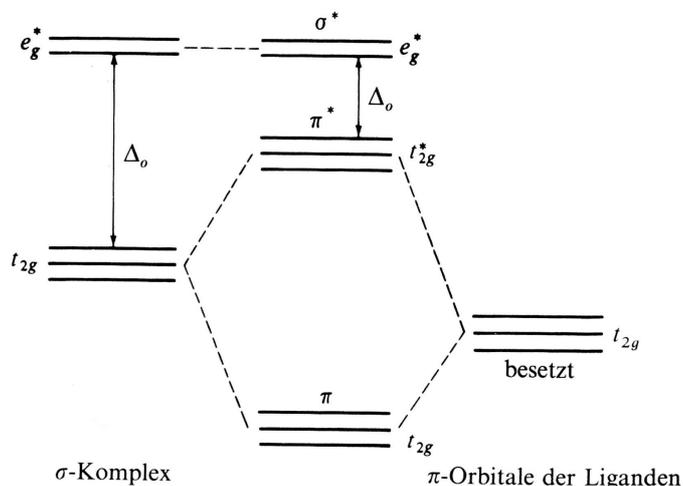
#### 4.21 $\pi$ -Donoren in oktaedrischen Komplexen

Liganden, die *besetzte, energetisch tief liegende Orbitale mit  $\pi$ -Symmetrie* besitzen, werden  $\pi$ -Donoren genannt. Solche Liganden bilden *dative L $\rightarrow$ M- $\pi$ -Bindungen*.

Es ist sinnvoll, den Effekt von  $\pi$ -Donor-Liganden auf die Energien der  $d$ -Orbitale zu betrachten. Das Energie-Schema in Abb. 4.8 ist ein Ausschnitt aus der vollständigen Darstellung von Abb. 4.7.

**$\pi$ -Donor-Liganden** heben die Energie der  $t_{2g}$ -Metallorbitale an. Dies geschieht, weil die  $\pi$ -Wechselwirkung den  $t_{2g}$ -Orbitalen  $\pi$ -antibindenden Charakter verleiht ( $t_{2g}^*$ ). Somit bilden  $\pi$ -Donoren stabile  $d^0$ -Komplexe, weil durch die  $\pi$ -Interaktion eine zusätzliche Bindung zustande kommt, ohne besetzte Orbitale zu destabilisieren, weil die  $\pi^*$ -antibindenden  $t_{2g}^*$ -Orbitale in  $d^0$ -Komplexe leer sind:

Abb. 4.8 Effekt von  $\pi$ -Donoren auf  $\Delta_o$  in  $[\text{M}(\text{L})_6]$ -Komplexe



Man beachte, dass die Energie der  $\sigma$ -antibindenden  $e_g^*$ -Orbitale nur durch die  $\sigma$ -Bindung beeinflusst wird.

Die Anhebung der Energie der  $t_{2g}^*$ -Orbitale durch die  $\pi$ -Donor-Liganden *verkleinert*  $\Delta_o$ , was high-spin-Konfigurationen fördert, wie eben für  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ , welches ein high-spin- $d^6$ -Komplex ist. Man kann sagen, dass durch das Energie-Schema in Abb. 4.8 es möglich ist, den Effekt der  $\pi$ -Bindung in die KFT zu berücksichtigen.

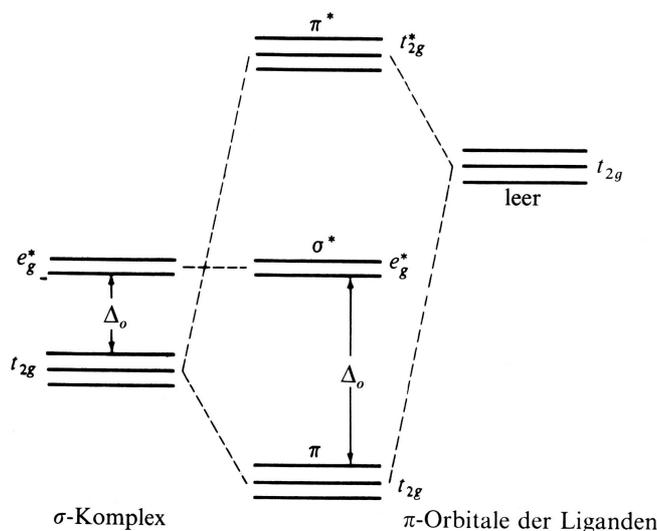
Eine wichtige Konsequenz ist, dass  $\pi$ -Donoren tendenziell Schwachfeldliganden sind. Die Beziehung zwischen  $\pi$ -Donor-Eigenschaften und Position eines Liganden in der spektrochemischen Reihe werden weiter unten besprochen.

## 4.22 $\pi$ -Akzeptoren in oktaedrischen Komplexen

Liganden, die *unbesetzte, energetisch hoch liegende Orbitale* mit  $\pi$ -Symmetrie besitzen, werden  $\pi$ -Akzeptoren genannt. Solche Liganden bilden *rückdativ*  $L \rightarrow M$ - $\pi$ -Bindungen – vorausgesetzt, dass die  $t_{2g}$ -Metallorbitale genug Elektronen für die Bindung enthalten.

In Komplexen mit  $\pi$ -Akzeptoren überlappen die besetzten, energetisch tief liegenden  $t_{2g}$ -Metall-Orbitale mit unbesetzten  $t_{2g}$ -LGOs. Diese  $\pi$ -Bindung ist *rückdativ*, weil die Bindungselektronen vom Metall zur Verfügung gestellt werden. Durch diese Überlappung geben die besetzten  $d(t_{2g})$ -Metallorbitale den grössten Beitrag zu den  $\pi$ -bindenden  $t_{2g}$ -Metallorbitalen (Abb. 4.9):

Abb. 4.9 Effekt von  $\pi$ -Akzeptoren auf  $\Delta_o$  in  $[M(L)_6]$ -Komplexe



Welche unbesetzten, energetisch hoch liegenden Orbitale der Liganden mit  $\pi$ -Symmetrie kommen in Frage? Beide Voraussetzungen (unbesetzt und hoch in Energie) werden typischerweise von  $\pi^*$ -Orbitalen erfüllt (wie in CO, siehe 4.26). Auch  $\sigma^*$ -Orbitale können sich eignen, wie in Phosphinen (4.30) und in Diwasserstoff ( $\eta^2$ - $H_2$ ) (4.35), oder  $d$ -Atomorbitale. Diese prinzipiellen Möglichkeiten werden in 4.25 besprochen. Zuerst wird aber die Beziehung zwischen  $\pi$ -Donor-Eigenschaften und Elektronenkonfiguration des Metalls vertieft.

## 4.23 $\pi$ -Donoren/Akzeptoren und $d^n$ -Konfiguration

Wie im Beispiel von  $[CoF_6]^{3-}$  besprochen, destabilisieren  $\pi$ -Donor-Liganden die  $t_{2g}$ -Orbitale des Metalls durch die Bildung von dativen  $\pi$ -Bindungen. *Wichtig*: Diese Sprachregelung nimmt stillschweigend an, dass die MOs mit  $\pi$ -Charakter (also  $t_{2g}^*$  mit  $\pi$ -Donoren in Abb. 4.8 und  $t_{2g}$  mit  $\pi$ -Akzeptoren in Abb. 4.9) als *reine Metallorbitale* betrachtet werden, wie schon für die  $\sigma$ -Bindung in 4.14 diskutiert.

Komplexe mit starken  $\pi$ -Donoren haben typischerweise unbesetzte  $t_{2g}^*$ -MOs und enthalten somit Metall-Ionen mit einer niedrigen  $d^n$ -Konfiguration. Mit weniger starken  $\pi$ -Donoren und  $3d$ -Metallen sind Komplexe mit besetzten  $t_{2g}^*$ -Orbitalen gewöhnlich, wie  $[CoF_6]^{3-}$  (hs  $d^6$ ) und  $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$  ( $d^8$ ).  $\pi$ -Donoren spielen aber auch eine Rolle in low-spin-Komplexe, wenn sie mit  $\pi$ -Akzeptoren kombiniert werden (*push-pull-Wechselwirkung*, siehe Kap. 6).

Liganden, die als  $\pi$ -Akzeptoren wirken und  $\pi$ -Rückbindungen bilden, enthalten unbesetzte Orbitale mit  $\pi$ -Symmetrie. Da die Bindungselektronen aus dem Metall stammen, müssen die  $t_{2g}$ -Metallorbi-

tale (mindestens teilweise) besetzt sein. Für oktaedrische Komplexe erfüllt die low-spin  $d^6$ -Konfiguration diese Bedingung wie z.B. in  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ .

Wie oben erwähnt, stabilisieren  $\pi$ -Akzeptoren die  $t_{2g}$ -Metallorbitale und vergrössern somit  $\Delta_o$ . Solche Komplexe werden nur gebildet, wenn die low-spin-Konfiguration erreicht wird, in der die Besetzung der  $t_{2g}$ -Orbitale am höchsten ist. Da  $4d$ - und  $5d$ -Metall-Ionen typischerweise low-spin Komplexe bilden, ist es nur für  $3d$ -Metallkomplexe von fundamentaler Bedeutung, Starkfeldliganden einzusetzen, wenn man low-spin-Komplexe herstellen will.

Eine wichtige Bemerkung betreffend  $\pi$ -Bindung und Valenzelektronenzahl ist, dass die Elektronen der  $\pi$ -Bindungen nur für  $\pi$ -Donoren gezählt werden, nicht aber mit  $\pi$ -Akzeptoren. Der Grund ist, dass in der dativen  $\pi$ -Bindung die  $\pi$ -Elektronen den Liganden zugeordnet werden (Oxo ist ein 4-Elektronen-Donor), während die Elektronen der  $\pi$ -Rückbindung Elektronen des Metalls sind und somit schon in der  $d^n$ -Elektronenkonfiguration des Metalls berücksichtigt werden.

#### 4.24 $\sigma$ - und $\pi$ -Effekte der Liganden und $\Delta_o$

Wie oben besprochen beeinflussen die  $\pi$ -Eigenschaften der Liganden die Energien der  $t_{2g}$ -Metallorbitale und somit die Grösse von  $\Delta_o$ :  $\pi$ -Donoren verkleinern  $\Delta_o$ ,  $\pi$ -Akzeptoren vergrössern  $\Delta_o$ . Da die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_o$  die Differenz zwischen den Energien der  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitale ist, muss man aber auch die Faktoren betrachten, die die Energien der  $e_g$ -Orbitale beeinflussen.

Wie in 4.12 besprochen haben die  $e_g$ -MOs  $\sigma$ -antibindenden Charakter. Eine starke kovalente Bindung ist durch energetisch besonders tief liegende bindende und besonders hoch liegende antibindende Orbitale gekennzeichnet. Liganden, die starke  $\sigma$ -Bindungen bilden, nennt man *starke  $\sigma$ -Donoren*.

Definitionsgemäss senken starke  $\sigma$ -Donoren die Energie der bindenden  $\sigma$ -Orbitale und erhöhen die der  $\sigma^*$ -Orbitale. Beide diese Effekte sind Merkmale einer starken kovalenten Bindung. In einem oktaedrischen Komplex werden die  $\sigma^*$ -antibindenden Orbitale mit  $e_g$ -Symmetrie vorwiegend durch  $d$ -Metallorbitale ( $x^2-y^2, z^2$ ) beschrieben. In Abb. 4.8 und 4.9 sind diese Orbitale  $\sigma^*/e_g^*$  benannt.

Es ist somit naheliegend, wie die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_o$ , ein KFT-Konzept, in MO-LCAO gedeutet wird:  $\Delta_o$  ist die Energiedifferenz zwischen  $d$ -Metallorbitalen mit  $\sigma$ - und  $d$ -Metallorbitalen mit  $\pi$ -Charakter ( $e_g$  bzw.  $t_{2g}$ ). *Achtung!* Die  $e_g$ -Orbitale des Metalls sind immer  $\sigma$ -antibindend, während  $t_{2g}$  *entweder*  $\pi$ -bindend (mit  $\pi$ -Akzeptor-Liganden, Abb. 4.9) *oder*  $\pi$ -antibindend (mit  $\pi$ -Donoren, Abb. 4.8) sind. Deshalb ist es so wichtig zu erkennen, welche Art Liganden ( $\pi$ -Donor oder Akzeptor) vorliegt!

Obige Überlegungen erlauben, die spektroskopische Reihe besser zu verstehen.

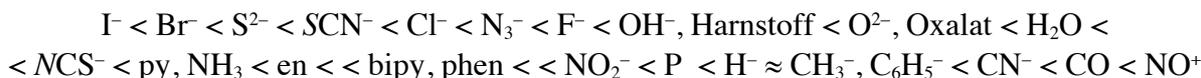
*Starke  $\sigma$ -Donoren* destabilisieren die  $e_g$ -Orbitale und vergrössern somit  $\Delta_o$ . In der KFT nennt man sie Starkfeldliganden (wenn keine entgegenwirkenden  $\pi$ -Effekte vorliegen, siehe unten). Mit schwachen  $\sigma$ -Donoren ist  $\Delta_o$  kleiner, weil die Energie der  $e_g$ -Metallorbitale weniger stark angehoben wird. *Achtung!* Praktisch alle Liganden wirken als  $\sigma$ -Donoren, weil die  $\sigma$ -Bindung als dativ betrachtet wird (Ausnahmen zu diesem Formalismus existieren zwar, sind aber äusserst rar und ausserhalb des Rahmens dieser Abhandlung).

*$\pi$ -Donoren* destabilisieren die  $t_{2g}$ -Orbitale und verkleinern somit  $\Delta_o$ . Aus diesem Grund ist Iodid der Ligand mit der kleinsten Feldstärke, obwohl er ein guter  $\sigma$ -Donor ist!

*$\pi$ -Akzeptoren* stabilisieren die  $t_{2g}$ -Orbitale und vergrössern somit  $\Delta_o$ . Typische Beispiele sind CO,  $\text{PPh}_3$  und Alkene.  $\pi$ -Akzeptor-Liganden werden in der Folge systematisch behandelt.

Aus diesen Betrachtungen erwartet man, dass Liganden, die starke  $\sigma$ -Donoren und/oder  $\pi$ -Akzeptoren sind, gegen Ende der spektrochemischen Reihe erscheinen (Starkfeldliganden). Schwächere

$\sigma$ -Donoren oder  $\pi$ -Donoren sind hingegen Schwachfeldliganden. Diese Erwartungen entsprechen den experimentellen Beobachtungen (Zur Erinnerung: In Kap. 5 wird besprochen, wie  $\Delta_o$  spektroskopisch bestimmt wird). Die im Kap. 3 besprochene spektrochemische Reihe bestätigt diese Trends:



In der Tat sind Schwachfeldliganden  $\pi$ -Donoren. Sie geben kleine  $\Delta_o$ -Werte, weil sie die  $t_{2g}$ -Metallorbitale destabilisieren:



Viele Starkfeldliganden sind  $\pi$ -Akzeptoren und stabilisieren somit die  $t_{2g}$ -Metallorbitale, was zu grossen  $\Delta_o$ -Werten führt:

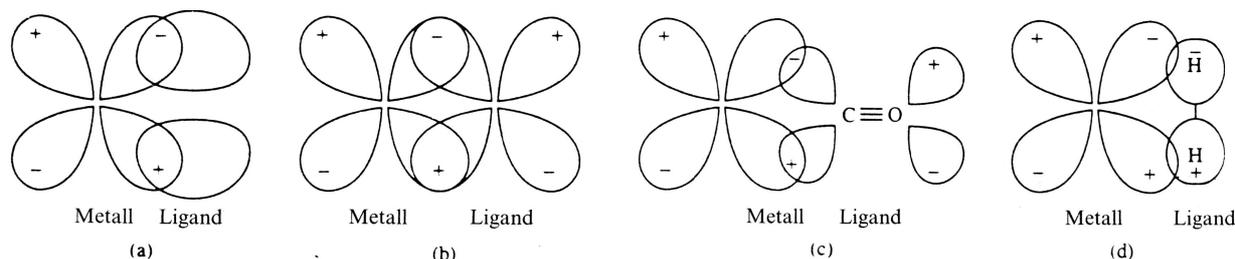


In der Folge werden die wichtigsten  $\pi$ -Akzeptoren besprochen. Am Ende des Kapitels wird ein Modell aufgestellt, um die  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften der Liganden einzuschätzen.

#### 4.25 Mögliche Arten der $\pi$ -Bindung

Im Allgemeinen (also beide für  $\pi$ -Donoren und  $\pi$ -Akzeptoren) sind vier verschiedene Arten der Metall-Ligand- $\pi$ -Wechselwirkung möglich (Abb. 4.10):

Abb. 4.10 Mögliche  $\pi$ -Wechselwirkungen in Übergangsmetallkomplexen



Typ	Beschreibung	Beispiele für Liganden <sup>a</sup>
$p_\pi-d_\pi$	Abgabe von Elektronen aus gefüllten $p$ -Orbitalen des Liganden in leere $d$ -Orbitale des Metalls	$\text{RO}^-$ , $\text{RS}^-$ , $\text{O}^{2-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{R}_2\text{N}^-$
$d_\pi-d_\pi$	Abgabe von Elektronen aus gefüllten $d$ -Orbitalen des Metalls in leere $d$ -Orbitale des Liganden	$\text{R}_3\text{P}$ , $\text{R}_3\text{As}$ , $\text{R}_2\text{S}$
$d_\pi-\pi^*$	Abgabe von Elektronen aus gefüllten $d$ -Orbitalen des Metalls in leere antibindende $\pi$ -Orbitale des Liganden	$\text{CO}$ , $\text{RNC}$ , Pyridin, $\text{CN}^-$ , $\text{N}_2$ , $\text{NO}_2^-$ , Ethylen
$d_\pi-\sigma^*$	Abgabe von Elektronen aus gefüllten $d$ -Orbitalen des Metalls in leere antibindende $\sigma$ -Orbitale des Liganden	$\text{H}_2$ , $\text{R}_3\text{P}$ , Alkane

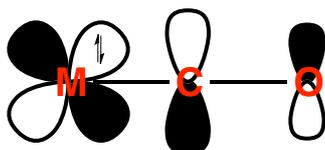
<sup>a</sup> Einige dieser Liganden passen in mehr als eine Kategorie (siehe Text).

Auf dem Metall-Ion sind immer  $d$ -Orbitale beteiligt. Die  $\pi$ -Überlappung kann zwischen  $d$ -Metall-Orbitalen mit  $\pi$ -Symmetrie ( $d_\pi$ ) und (a) einem  $p$ -Orbital, (b) einem  $d$ -Orbital, (c) einem antibindenden  $\pi$ -Molekülorbital ( $\pi^*$ ) und (d) einem antibindenden  $\sigma$ -Molekülorbital ( $\sigma^*$ ) des Liganden

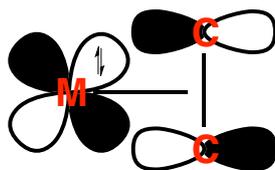
stattfinden. Man beachte, dass dative  $\pi$ -Bindungen immer des Typs (a) sind. Rückdative  $\pi$ -Bindungen sind der Typen (b) bis (d).

Aus zwei Gründen ist die Einordnung in Abb. 4.10 eher prinzipiell. (1) Einige dieser Liganden passen in mehr als eine Kategorie, so wie Phosphine ( $\text{PR}_3$ ), die beide leere  $d$ -Orbitale oder  $\text{R-P-}\sigma^*$ -Orbitale besitzen, in die sie  $\pi$ -Elektronendichte aufnehmen können (siehe 4.30). (2) Für Typen (c) und (d) sind verschiedene relative Ausrichtungen der Metall- und Liganden-Orbitale mit  $\pi$ -Symmetrie möglich, wie in der Folge für typische Beispiele vorgestellt.

Der *Carbonyl-Ligand* (CO) ist ein  $\pi$ -Akzeptor des Typs (c). Das CO-Molekül besitzt zwei zueinander senkrecht stehende  $\pi$ -C-C-Doppelbindungen. Beide bindenden  $\pi$ -Orbitale sind besetzt. Beide antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale sind unbesetzt und für die  $\pi$ -Rückbindung aus dem Metall verfügbar. Der CO-Ligand ist *end-on* gebunden und die  $\text{M}\rightarrow\text{CO}$ -Rückbindung erfolgt von den gefüllten  $t_{2g}$ -Orbitalen des Metalls in die unbesetzten  $\pi^*$ -Orbitale des CO:



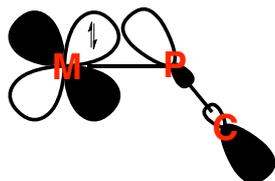
*Alken-Liganden* (z.B. Ethen,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) sind wie CO  $\pi$ -Akzeptoren des Typs (c), der Ligand ist aber seitlich koordiniert (*side-on*). Die  $\text{M}\rightarrow\text{C}_2\text{H}_4$ -Rückbindung benutzt das einzige  $\pi^*$ -Orbital des Alkens:



Die *seitliche* Koordination des Alkens nennt man " $\eta^2$ " ("bishapto"). Die Zahl (2) gibt an, wie viele Atome (hier C-atome) des Liganden am Metall gebunden sind. Der Ethen-Ligand wird dann als " $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$ " formuliert.

Um den Unterschied zwischen CO (*end-on*) und  $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$  (*side-on*) besser zu verstehen, soll man die  $\sigma$ -Bindung beachten. Im Falle von CO erfolgt die  $\sigma$ -Donation aus dem *lone pair* auf dem C-Atom, während Ethen die  $\pi$ -bindenden Elektronen der C-C- $\pi$ -Bindung für die  $\sigma$ -Bindung zum Metall verwendet. Diese Merkmale werden in den nächsten Abschnitten eingehend besprochen.

Als Beispiel eines  $\pi$ -Akzeptors des Typs (d) ( $d_{\pi}\text{-}\sigma^*$ ) wird in Abb. 4.10 Diwasserstoff ( $\eta^2\text{-H}_2$ ) erwähnt (siehe 4.35). Phosphine und Phosphite gehören aber auch dazu (siehe 4.30). In diesen Phosphor-Donoren ist das P-Atom  $sp^3$ -hybridisiert. Deshalb sind die M-P- und P-X-Bindungen (X = C oder O) nicht kollinear, sondern bilden einen Winkel, dessen Betrag nah beim tetraedrischen Winkel ( $109.5^\circ$ ) liegt. In dieser Anordnung erfolgt die  $\text{M}\rightarrow\text{PX}_3$  Rückbindung zwischen einem besetzten  $t_{2g}$ -Orbital des Metalls und dem  $\sigma^*$ -Orbital der P-X-Bindung:



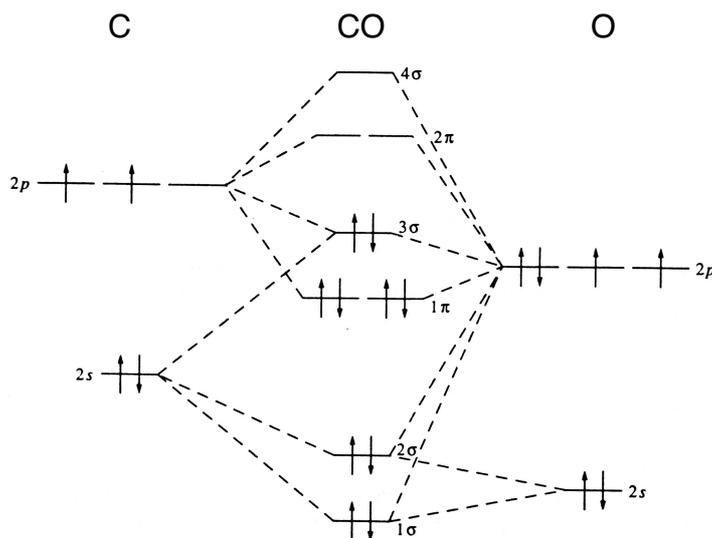
Wie P-Donoren bindet Diwasserstoff ( $\text{H}_2$ ) über ein ( $d_{\pi}\text{-}\sigma^*$ )-Schema. Da aber die H-Atome klein sind und keine Substituenten tragen, binden beide H-Atome am Metall ( $\eta^2\text{-H}_2$ ) (siehe 4.35). In der agostischen Bindung wirkt eine C-H-Bindung als Ligand (weil alles, was ein Elektronenpaar

enthält, als Ligand dienen kann!) Hier ist aber meistens die Bindung asymmetrisch: Das Wasserstoff-Atom liegt näher am Metalls als Kohlenstoff (siehe 4.36).

#### 4.26 Das wichtigste $\pi$ -Akzeptor: CO (Erinnerung)

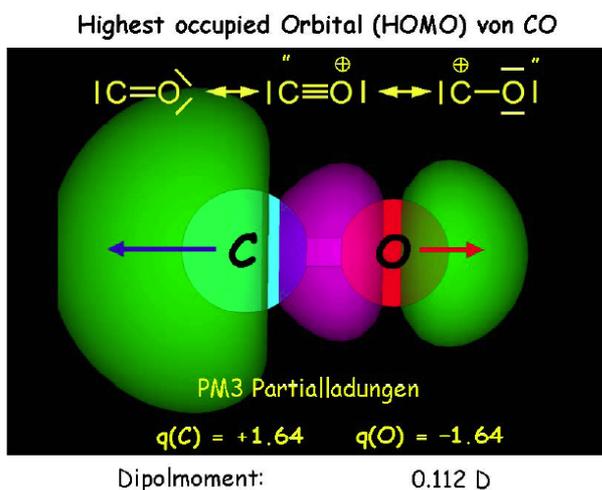
Die Entdeckung von Kohlenmonoxid als Ligand hat den Weg zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen im niedrigen Oxidationszustand freigemacht und ist eine der grössten Errungenschaften der Chemie. Die Eigenschaften von CO als Ligand versteht man am besten, wenn man aus dem MO-LCAO-Schema von Kohlenmonoxid ausgeht (Abb. 4.11).

Abb. 4.11 MO-LCAO-Schema von Kohlenmonoxid



Die für die M–CO-Bindung wichtige Molekülorbitale sind  $3\sigma$  (HOMO) und  $2\pi$  (LUMO). Das  $3\sigma$ -Orbital ist nur schwach bindend (siehe unten).

Am  $3\sigma$ -Orbital tragen nicht nur die  $2p$ -Orbitale der C- und O-Atome bei, sondern auch das  $2s$ -C-Orbital, das es die gleiche Symmetrie und ähnliche Energie besitzt. Die daraus entstehende Störung 2. Ordnung hebt die Energie von  $3\sigma$  an. Dadurch wird das MO weniger stark bindend. Durch die Destabilisierung vom HOMO ( $3\sigma$ ) wird CO zum besseren (oder eher weniger schlechten)  $\sigma$ -Donor. Eine weitere Folge ist, dass das  $3\sigma$ -MO vorwiegend auf dem C-Atom lokalisiert ist, was für die Bindung zwischen C-Atom von CO und Metall zuträglich ist. Im MO-LCAO stellt das  $3\sigma$ -Orbital das *lone pair* auf dem C-Atom dar. Die dort enthaltenen Elektronen bilden die dative  $\sigma$ -Bindung zum Metall:

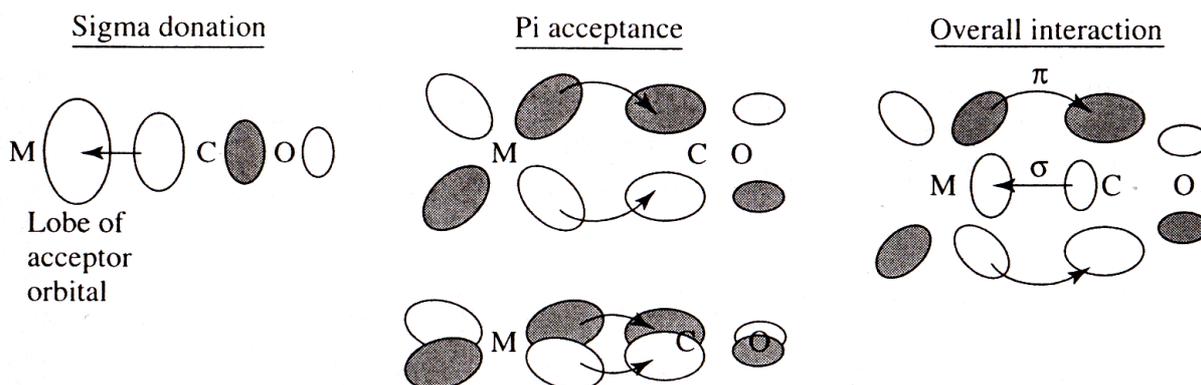


Die  $2\pi$ -MOs sind die unbesetzten  $\pi^*$ -Orbitale des CO-Moleküls. Das  $\pi$ -System von CO besteht aus zwei zueinander senkrechten bindenden Orbitalen, die vollständig besetzt sind ( $1\pi$ ), und die dazu gehörenden unbesetzten  $\pi^*$ -Orbitale ( $2\pi$  in Abb. 4.11).

#### 4.27 M–CO als synergistische Bindung

Ein wichtiges Merkmal von  $\pi$ -Akzeptor-Liganden ist, dass sie eine *synergistische Bindung* zum Metall bilden. Diese besteht aus zwei Komponenten, die sich gegenseitig verstärken (Abb. 4.12).

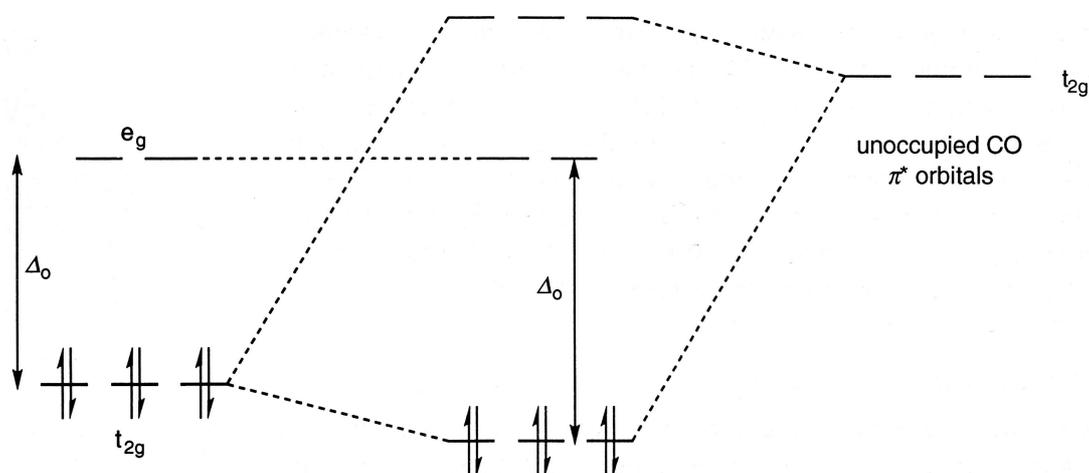
Abb. 4.12 Beiträge zur M–CO-Bindung:  $\sigma$ -L→M-Donation und  $\pi$ -M→L-Rückbindung



Die  $\sigma$ -Donation entsteht aus der Überlappung vom HOMO von CO ( $3\sigma$ ) mit einem unbesetzten Metall-Orbital mit  $\sigma$ -Symmetrie (oben links). Die  $\sigma$ -Donation transferiert negative Ladung aufs Metall. In der  $\pi$ -Rückbindung fließen die Elektronen in umgekehrter Richtung, vom Metall zum CO-Liganden: Die  $\pi$ -Bindung ist rückdativ (Mitte).

Der CO-Ligand ist ein sehr guter  $\pi$ -Akzeptor und ein schwacher  $\sigma$ -Donor: Die  $\pi$ -Rückbindung ist der Hauptteil der M–CO-Bindung. Eigentlich wirkt CO als  $\sigma$ -Donor nur, weil die  $\pi$ -Rückbindung so effizient ist: Durch die  $\pi$ -Rückbindung wird die Ladung auf dem C-Atom erhöht, was die Donoreigenschaften von CO steigert.

Der Gesamteffekt ist, dass die  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften von CO-Metallkomplexen in niedrigem Oxidationszustand stabilisieren (weil das Metall Elektronen für die rückdativ  $\pi$ -Bindung besitzen muss) (siehe auch 1.22). Typische Carbonylkomplexe sind  $[M(CO)_6]$  ( $M = Cr, Mo, W$ ). Die  $M(0)$ -Atome sind in der low-spin  $d^6$ -Konfiguration und besitzen somit einen vollen Satz von  $t_{2g}$ -Orbitalen:



Die  $\pi$ -Rückbindung transferiert Elektronendichte aus den gefüllten  $t_{2g}$ -Metallorbitalen in die unbesetzten  $\pi^*$ -Orbitale der CO-Liganden. Dadurch wird die Energie der  $t_{2g}$ -Metallorbitale gesenkt.

## 4.28 Experimentelle Beweise für $\pi$ -Bindungen

Beweise für die Existenz von  $\pi$ -Bindungen in Carbonyl-Komplexen findet man hauptsächlich in der Infrarot-Spektroskopie und in den M–CO-Bindungslängen.

Die *Infrarot-Spektroskopie* ist besonders wichtig für die Charakterisierung von Carbonyl-Komplexen.

Die CO-Streckschwingung des freien CO-Moleküls gibt eine schwache IR-Bande, weil der elektrische Dipol und somit seine Änderung während der C–O-Schwingung klein ist. Wenn CO koordiniert, nimmt aber der elektrische Dipol zu. Somit geben CO-Komplexe starke IR-Banden.

IR-Spektren von Carbonyl-Komplexen liefern Informationen über Elektronendichte am Metall und Symmetrie des Komplexes. Nur der erste Aspekt wird hier besprochen.

Die  $\nu(\text{CO})$ -Wellenzahl (oder genauer die Kraftkonstante  $k$ ) der Bande ist ein Mass für die Stärke der C–O-Bindung.  $\nu(\text{CO})$  im freiem CO (g) beträgt  $2143 \text{ cm}^{-1}$ . Mit wenigen Ausnahmen ist die  $\nu(\text{CO})$ -Wellenzahl von Carbonylkomplexen immer niedriger als im freiem CO. Dies ist im Einklang mit der obigen Deutung der M–CO-Bindung:

Die  $\sigma\text{-L}\rightarrow\text{M}$ -Bindung entfernt Elektronen aus einem schwach bindenden CO-MO ( $3\sigma$  in Abb. 4.11). Dadurch nimmt die Bindungsordnung leicht ab. Die  $\pi\text{-M}\rightarrow\text{L}$ -Rückbindung transferiert Elektronen vom Metall in ein stark antibindendes CO-MO ( $2\pi$ ): Die Bindungsordnung nimmt stark ab. Beide Effekte schwächen die C–O-Bindung, was zu einer kleineren  $\nu(\text{CO})$  führt.

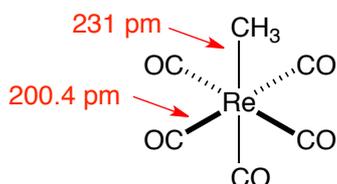
Die Elektronendichte am Metall wirkt über den gleichen Mechanismus. Je elektronenreicher der Komplex ist, desto ausgeprägter ist die  $\pi$ -Rückbindung und somit der Ladungstransfer in die antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale. Dadurch wird die C–O-Bindung geschwächt und  $\nu(\text{CO})$  erniedrigt.

Den Effekt der Elektronendichte am Metall erkennt man im Vergleich von Komplexen mit unterschiedlicher Ladung. Positiv geladene Carbonyl-Komplexe haben die höchsten  $\nu(\text{CO})$ -Werte. Je grösser die negative Ladung, desto niedriger die  $\nu(\text{CO})$ -Wellenzahl:

$d^6$ -Komplexe	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$d^{10}$ -Komplexe	$\nu(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	2060
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	2000	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	1890
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	1790
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1748		

Die Komplexe in der Tabelle bieten auch einen Einblick in die Tatsache, dass Carbonyl-Komplexe die 18-VE-Regel ausnahmslos befolgen – was nicht erstaunt, weil CO ein Starkfeldligand ist und somit low-spin Komplexe bildet.

*Strukturdaten* aus Röntgenbeugung erlauben einen quantitativen Einblick in die  $\pi$ -Bindung:



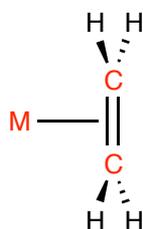
Die Re-CH<sub>3</sub>-Bindung hat keine  $\pi$ -Komponente, weil der Methyl-Ligand keine  $\pi$ -Orbitale besitzt. Somit dient die Re-CH<sub>3</sub>-Distanz als Referenz für eine reine  $\sigma$ -Bindung. Daraus berechnet man einen Kovalenzradius von 154 pm für Re(I) (der Kovalenzradius vom  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff beträgt 77 pm). Addiert man dazu den Kovalenzradius vom  $sp$ -hybridisierten Kohlenstoff (70 pm), erhält man 224 pm als Re-CO-Distanz, die man erwarten würde, wenn diese Bindung eine reine  $\sigma$ -Bindung wäre. Der tatsächliche Re–CO-Abstand ist aber 200.4 pm – und

somit wesentlich kürzer. Es ist naheliegend, dass die  $\pi$ -Bindung diese Differenz erklärt – oder mindestens einen Teil davon (weil die Situation komplizierter ist, siehe *trans*-Einfluss in 4.39.)

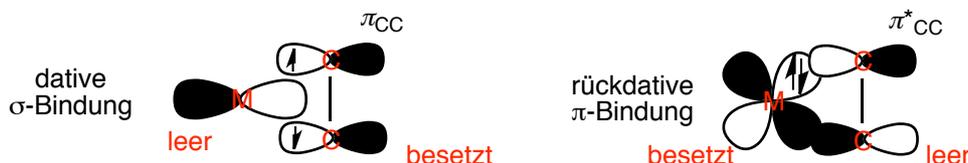
Eng mit CO verwandt sind die  $N_2$ - und  $NO^+$ -Liganden, die in 4.32 bzw. 4.33 besprochen werden.

#### 4.29 Alkene als $\pi$ -Akzeptoren

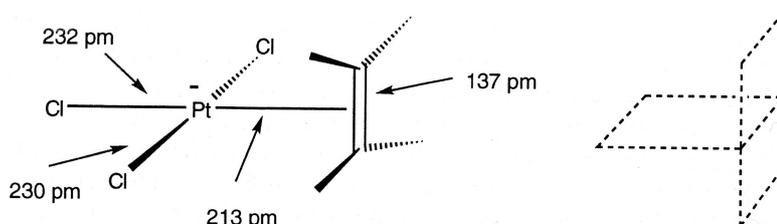
Alkene (z.B. Ethen,  $C_2H_4$ ) binden *side-on* ( $\eta^2$ ) am Metall:



Anders als CO besitzen Alkene nur ein  $\pi$ -System, das ober- und unterhalb der Molekülebene angeordnet ist. Ethen verwendet das doppelt besetzte bindende  $\pi$ -Orbital für die dative  $\sigma$ -Bindung zu einem unbesetzten Metall-Orbital mit  $\sigma$ -Symmetrie. Die rückdative  $\pi$ -Bindung entsteht aus der Überlappung eines besetzten  $d_\pi$ -Orbitals des Metalls (z.B.  $xz$  in  $[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)]^-$ , siehe unten) mit dem unbesetzten  $\pi^*$ -Orbital des Alkens:



Die  $\sigma$ -Bindung entfernt Elektronendichte aus einem bindenden Orbital des Alkens und die rückdative  $\pi$ -Bindung transferiert Elektronendichte in ein antibindendes Orbital: Beide Effekte schwächen die C–C-Bindung, was in den strukturellen Daten der Alken-Komplexe ersichtlich ist. So beträgt die C–C-Distanz in  $[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)]^-$  (Zeise-Salz) 137 pm und ist somit wesentlich länger als im freien Ethen (134 pm):



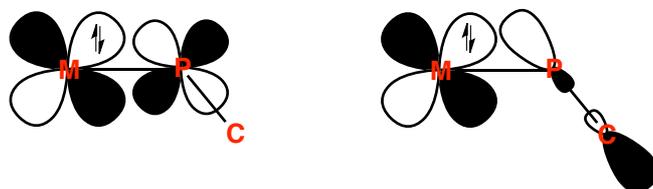
Man beachte, dass die über die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen transferierten Elektronendichten nicht unbedingt gleich sein müssen. In negativ geladenen Komplexen (wie das Zeise-Salz) ist es naheliegend, dass die  $\pi$ -Rückdonation ausgeprägter ist als die  $\sigma$ -Donation vom Alken zum Metall. In positiv geladenen Komplexen trifft eher das Gegenteil zu: Ein Teil der positiven Ladung des Komplexes wird aufs Alken transferiert. Dies hat weitgehende Folgen für die Reaktivität des koordinierten Alkens – bis zur *Umpolung*: Das Alken wird elektrophil und kann von Nucleophilen angegriffen werden.

Ähnlich wie Alkene kann Disauerstoff *side-on* ( $\eta^2$ ) binden. Das Bindungsschema ist prinzipiell gleich wie in Metall-( $\eta^2$ -Alken)-Komplexe – bis auf die  $\pi^*$ -Elektronen von  $O_2$  (siehe 4.34).

#### 4.30 Phosphine und Phosphite

Phosphor-Donoren sind sehr versatile Liganden. Anders als mit CO (oder NO, siehe unten) kann man die Substituenten am Phosphor nutzen, um eine Vielfalt von Liganden herzustellen. Der eigentliche Mechanismus der  $\pi$ -Rückbindung in Phosphinen und Phosphiten war lang umstritten.

Da Phosphor unbesetzte  $3d$ -Orbitale besitzt, die energetisch nicht all zu hoch liegen, wurde eine  $d_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -Wechselwirkung (Abb. 4.10) als wahrscheinlich betrachtet. Theoretische Studien weisen aber eher darauf hin, dass eine  $d_{\pi}$ - $\sigma^*$ -Interaktion für Phosphine und Phosphite entscheidend ist. Eine Beteiligung der  $3d$ -Orbitale des Phosphors wird aber nicht ausgeschlossen.



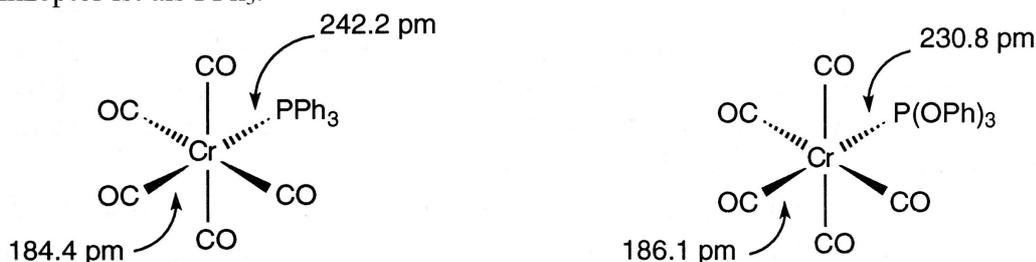
Die  $\sigma^*$ -(P-C)-Orbitale von Phosphinen besitzen  $\pi$ -Symmetrie, weil die M-P- und P-C-Bindungen nicht kollinear (oben rechts). Dasselbe gilt für Phosphite.

Die  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften von  $PR_3$  und  $P(OR)_3$  hängen vom Substituenten am Phosphor (C bzw. O) ab. So sind beide  $PPh_3$  und  $P(OPh)_3$   $\pi$ -Akzeptor-Liganden,  $P(OPh)_3$  ist aber ein stärkerer  $\pi$ -Akzeptor als  $PPh_3$ . Für die  $\pi$ -Acidität ist die Elektronegativität der Substituenten am P-Atom entscheidend. Die P- und C-Atome besitzen ähnliche Elektronegativität. Deshalb sind die  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Orbitale der P-C-Bindung etwa gleichmässig auf den P- und C-Atome verteilt (unten links):



Sauerstoff ist aber elektronegativer als Kohlenstoff: Daher ist das P-O-bindende  $\sigma$ -Orbital vorwiegend auf dem Sauerstoff lokalisiert. Das entsprechende  $\sigma^*$ -Orbital ist dann eher auf dem Phosphor-Atom lokalisiert (oben rechts). Daraus folgt eine grössere Überlappung mit dem besetzten Metall-orbital und somit eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung.

An den M-CO-Bindungslängen in  $[Cr(CO)_5(PX_3)]$  (X = Ph oder OPh) erkennt man, dass  $P(OPh)_3$  ein stärker  $\pi$ -Akzeptor ist als  $PPh_3$ :



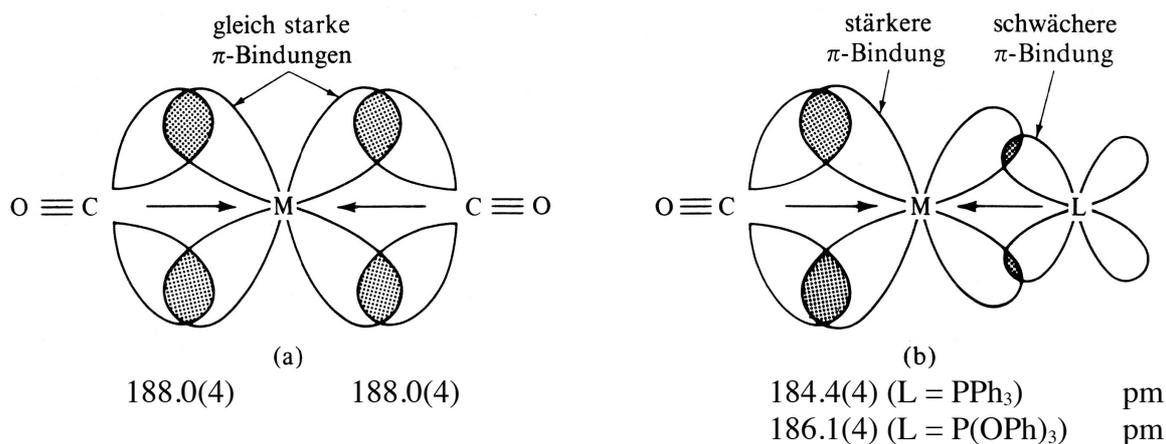
Welche Distanzen sind aber aussagekräftig?

Mehrere Faktoren beeinflussen die Cr-P-Abstände: Die Hybridisierung des Phosphor-Atoms und die Stärke der  $\pi$ -Rückbindung. In  $P(OPh)_3$  enthalten die  $sp^n$ -Hybridorbitale der P-O-Bindung mehr  $p$ -Charakter als in  $PPh_3$ , weil Sauerstoff wesentlich elektronegativer als Phosphor ist und sein  $2s$ -Orbital energetisch sehr tief liegt. Demzufolge hat das *lone pair* in  $P(OPh)_3$  mehr  $s$ -Charakter als in  $PPh_3$ , was zu einer kürzeren Cr-P-Bindung führt (weil ein  $s$ -Orbital kleiner ist als ein  $p$ -Orbital). Deshalb sind M-P-Distanzen nicht besonders aussagekräftig.

Aufschlussreicher ist die Cr-CO-Distanz *trans* zum Phosphor-Donor. Dort sieht man, dass im  $P(OPh)_3$ -Komplex die Bindung zum *trans* CO länger ist. Die Erklärung dafür ist, dass zwei *trans* zueinander  $\pi$ -Akzeptor-Liganden in Wettbewerb für die  $\pi$ -Elektronen des Metalls stehen, weil sie die gleichen Orbitale mit  $\pi$ -Symmetrie anzapfen.

Dies lässt sich aus den Cr–CO-Distanzen *trans* zu CO erkennen, die 188.0(4) und 189.6(4) pm in PPh<sub>3</sub>- bzw. P(OPh)<sub>3</sub>-Komplex betragen. Man beachte, dass beide Abstände signifikant grösser sind als die Cr–CO-Distanzen *trans* zu den beiden P-Donoren (184.4(4) und 186.1(4) pm in PPh<sub>3</sub>- bzw. P(OPh)<sub>3</sub>-Komplex) (die Zahl in runden Klammern sind Standardabweichungen).

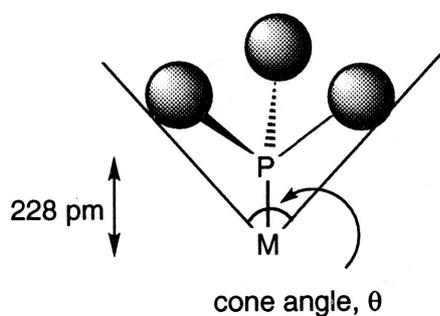
Die Erklärung für diese Trends ist folgende. In der *trans* OC–Cr–CO-Einheit (a) sind beide Cr–CO-Bindungen gleich stark, weil beide Überlappungsbereiche (schattiert) gleich gross sind. Im Fall (b) ist L = PPh<sub>3</sub>, ein schwächerer π-Akzeptor als CO. Das d<sub>π</sub>-Orbital des Metalls verformt sich, um die Überlappung mit dem stärkeren π-Akzeptor (und somit die Bindungsenergie) zu optimieren. Der entsprechende Gewinn an Energie ist grösser als der Verlust, der aus der geminderten Überlappung mit L herrührt, weil CO ein stärkerer π-Akzeptor ist als L. Je schwächer L als π-Akzeptor ist, desto kürzer die *trans* M–CO-Bindung:



Die Cr–CO-Distanzen zeigen, dass im Fall (b) CO den Wettbewerb mit beiden PPh<sub>3</sub> und P(OPh)<sub>3</sub> klar gewinnt. Sie zeigen auch, dass P(OPh)<sub>3</sub> ein stärkerer π-Akzeptor als PPh<sub>3</sub> ist, weil die Cr–CO-Bindung *trans* zu P(OPh)<sub>3</sub> länger ist als die *trans* zu PPh<sub>3</sub>.

### 4.31 Sterische Effekte der Liganden: *Cone Angle*

In P-Donor-Liganden können elektronische Effekt durch die Substituenten am P-Atom oder in den organischen Resten angepasst werden. Die Grösse der Substituenten beeinflussen aber auch die sterischen Ansprüche dieser Liganden. Um sie zu quantifizieren, hat man einen Kegelwinkel (*cone angle*) definiert. Empirisch wird für Phosphine und Phosphite die M–P-Distanz auf 2.28 Å (228 pm) eingestellt und einen Kegel definiert, dessen Spitze das Metall berührt. Seine Mantelfläche enthält alle van der Waals-Volumina der Substituenten, die "zurückgefaltet" werden, um ihren Raumbedarf zu minimieren. Der *cone angle*  $\theta$  für ein Phosphin ist unten links dargestellt:

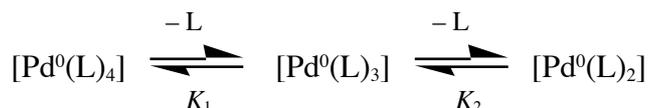


ligand	cone angle (°)	ligand	cone angle (°)
H	75	Cl <sup>-</sup>	102
CO	95	Br <sup>-</sup>	105
Me <sup>-</sup>	90	I <sup>-</sup>	107
NH <sub>3</sub>	94	NEt <sub>3</sub>	150
NPh <sub>3</sub>	166	PH <sub>3</sub>	87
PF <sub>3</sub>	104	PPh <sub>3</sub>	145
P(OMe) <sub>3</sub>	107	PMe <sub>3</sub>	118
PEt <sub>3</sub>	132	PBu <sup>t</sup> <sub>3</sub>	182

Der Kegelwinkel  $\theta$  kann aber für jeden Liganden nach denselben Prinzipien bestimmt werden. Typische  $\theta$ -Werte sind oben links aufgelistet (aus C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313).

Die Quantifizierung sterischer Effekte anhand des *cone angle* findet sehr viele Anwendungen. So kann man den Effekt der sterischen Ansprüche der Liganden auf die Reaktivität ihrer Komplexe

rationalisieren. Ein Beispiel sind die Dissoziationsgleichgewichte von Komplexen des Typs  $[\text{Pd}(\text{L})_4]$  (L = Phosphin). Diese sind 18-VE-Komplexe und können erst nach der Dissoziation eines Liganden weiter reagieren:



Die Dissoziationskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  nehmen wie folgt ab:

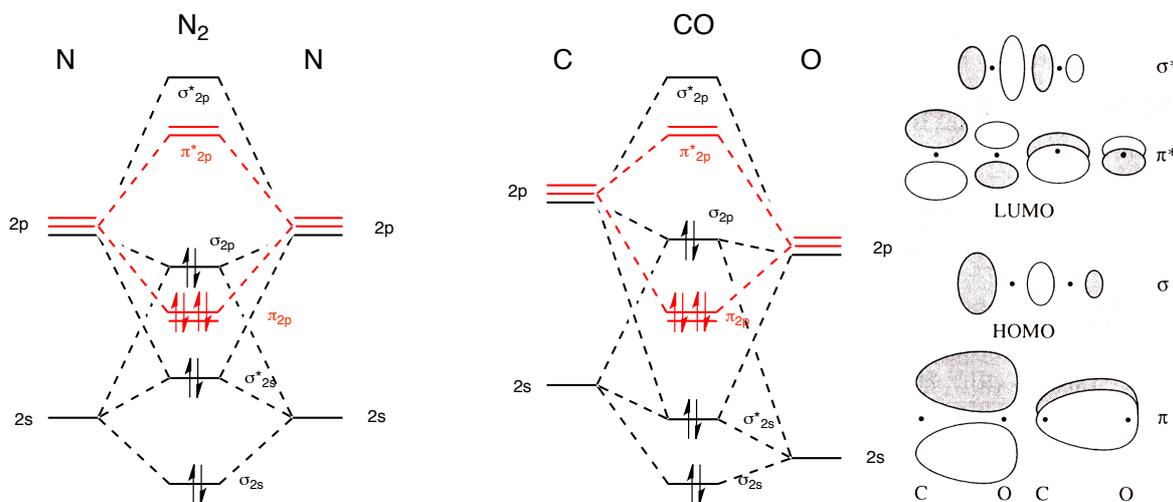
	$\text{PPh}'\text{Bu}_2$	$\text{P}(\text{Cyclohexyl})_3$	$\text{P}'\text{Pr}_3$	$\text{PPh}_3 = \text{PEt}_3$	$\text{PMePh}_2$	$\text{PMe}_3$
<i>Cone angle</i> (°)	170	160	145		118	

Die *cone angle*-Werte zeigen eine gute Korrelation mit den Konstanten: Je sperriger das Phosphin, desto grösser die Tendenz seines Komplexes, einen Liganden zu dissoziieren und die entsprechenden 16-VE-Komplexe  $[\text{Pd}(\text{L})_3]$  zu bilden. Mit besonders grossen Liganden wie  $\text{P}'\text{Bu}_3$  lassen sich sogar 14-VE-Komplexe des Typs  $[\text{Pd}(\text{L})_2]$  nachweisen.

### 4.32 Distickstoff ( $\text{N}_2$ )

Der Distickstoff-Ligand ist isoelektronisch mit CO und sehr eng mit ihm verwandt. Beide Moleküle enthalten eine dreifache Bindung ( $1 \times \sigma + 2 \times \pi$ ) und daher ist das MO-Bild sehr ähnlich. Trotzdem gibt es Unterschiede, die erklären, wieso  $\text{N}_2$ -Komplexe viel seltener sind als Carbonyl-Komplexe.

Die wichtigste Differenz zwischen den N- und CO-Molekülen ist die Symmetrie: CO enthält C und O, zwei Atome mit sehr unterschiedlicher Elektronegativität. Im Gegensatz dazu ist  $\text{N}_2$  zentrosymmetrisch. Daher sind HOMO und LUMO von  $\text{N}_2$  *gleichmässig* auf beiden N-Atomen verteilt (was für CO nicht zutrifft):



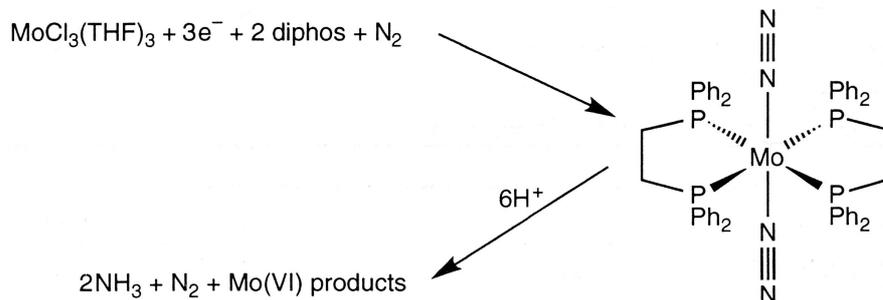
Die Symmetrie von  $\text{N}_2$  hat weit reichende Folgen für die  $\sigma$ - (1) und für die  $\pi$ -Bindung (2):

(1) Distickstoff ( $\text{N}_2$ ) ist ein noch schwächer  $\sigma$ -Donor als CO, weil sein HOMO, aus dem die  $\text{N}_2 \rightarrow \text{M}$ - $\sigma$ -Donation stattfindet, keine bevorzugte Lokalisierung besitzt, während das HOMO von CO wegen der Störung 2. Ordnung zwischen den  $s(\text{C})$ - und  $p(\text{C})$ -Orbitalen vorwiegend auf C lokalisiert ist.

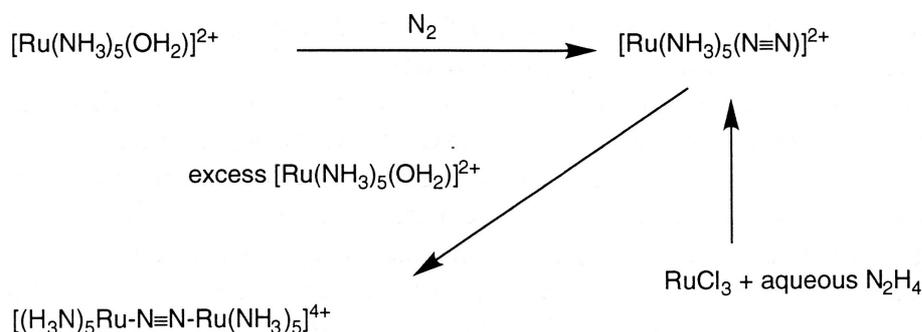
(2) Die Lappen des  $\pi^*$ -Orbitals (LUMO) von  $\text{N}_2$  sind ebenfalls gleichmässig auf beide N-Atome verteilt. Die Überlappung mit den Metallorbitalen ist gleich für beide N-Atome – und kleiner als mit C in CO. Andererseits kann  $\text{N}_2$  zwischen zwei Metallen besser brücken als CO (siehe unten).

Da  $\text{N}_2$  als Ligand ein schwächerer  $\pi$ -Akzeptor ist als CO, bilden nur elektronenreiche Metalle Distickstoff-Komplexe. Diese sind typischerweise low-spin  $d^6$ -Komplexe, die keine andere starke  $\pi$ -Säure wie z.B. CO enthalten. Molybdän(0) und Ruthenium(II) sind passende Kandidaten.

Mo(III)-Komplexe können in Gegenwart von z.B. 1,2-Diphenylphosphinethan (dppe oder diphos) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre reduziert werden. Daraus entsteht *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(diphos)<sub>2</sub>]. Interessant daran ist, dass *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(diphos)<sub>2</sub>] mit Protonen reagiert und NH<sub>3</sub> (1 Äquiv.) bildet. Man soll beachten, dass nur Enzyme in der Lage sind, solche Reaktionen *katalytisch* durchzuführen.



Ru(III) kann mit Hydrazin (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) in H<sub>2</sub>O zu einem Distickstoff-Komplex von Ru(II) reduziert werden:

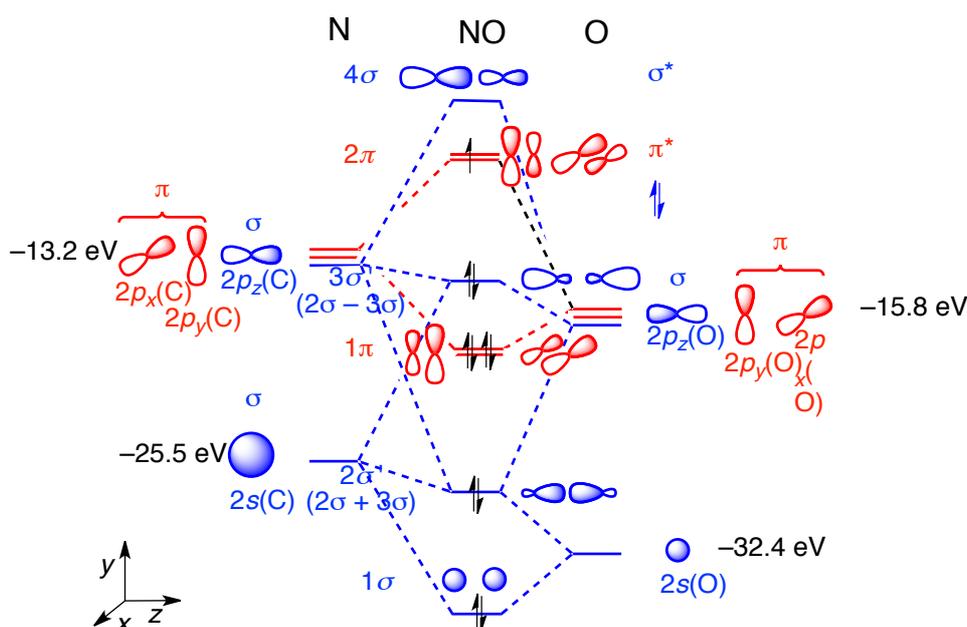


Auch verbrückte ( $\mu$ -N<sub>2</sub>)-Komplexe werden gebildet (siehe oben).

Wie für CO-Komplexe ist die Infrarot-Spektroskopie für die Charakterisierung von N<sub>2</sub>-Komplexen sehr nützlich. So zeigt [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(N<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> eine sehr scharfe  $\nu(\text{N}_2)$ -Bande bei 1955 cm<sup>-1</sup> (die N–N-Schwingung im freien N<sub>2</sub> erscheint bei 2331 cm<sup>-1</sup>).

### 4.33 Nitrosyl-Liganden

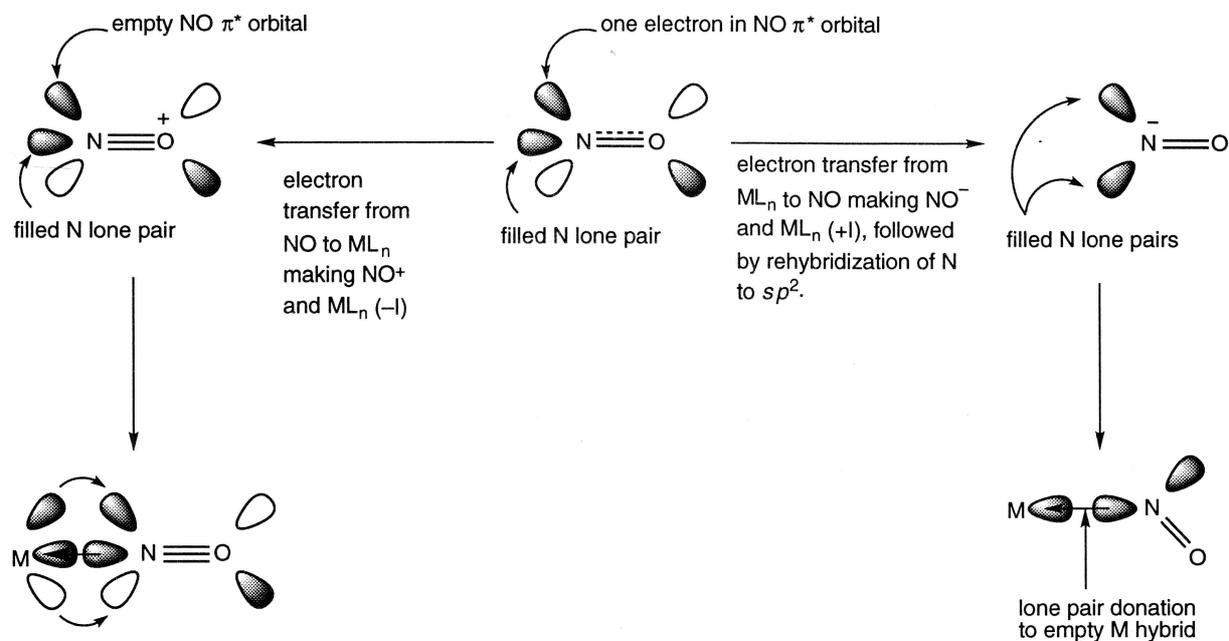
Das NO·-Radikal hat ein ähnliches MO-LCAO-Schema wie CO:



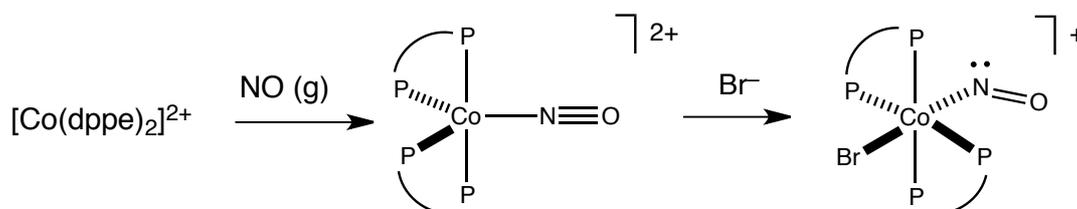
Der wesentliche Unterschied ist, dass das NO·-Radikal elf Elektronen besitzt (anstatt zehn wie CO). Das elfte Elektron von NO· ist in einem der beiden  $\pi^*$ -Orbitale lokalisiert. Da die  $\pi^*$ -Orbitale nicht vollständig leer sind, kann NO· keine  $\pi$ -Rückbindung wie CO oder N<sub>2</sub> aufnehmen.

Radikale geben meistens ein-Elektron-Reaktionen. Die 1-Elektron-Oxidation verwandelt NO· in NO<sup>+</sup>. Das NO<sup>+</sup>-Ion ist isoelektronisch mit CO (und N<sub>2</sub>) und koordiniert wie dieses (Abb. 4.13 links). Dank der positiven Ladung ist NO<sup>+</sup> ein noch stärkerer  $\pi$ -Akzeptor als CO.

Abb. 4.13 Mögliche Koordinationsmodi von NO



Ein lehrreiches Beispiel der Reaktivität von Nitrosyl-Komplexen liefert Cobalt(II). Der verzerrt tetraedrische, high-spin 15-VE-Co(II)-Komplex  $[Co(dppe)_2]^{2+}$  reagiert mit NO<sup>+</sup>-Gas unter Bildung des trigonalen bipyramidalen Co(I)-Komplexes  $[Co(NO)(dppe)_2]^{2+}$ :



In der Reaktion wird Co(II) zu Co(I) ( $d^8$ ) reduziert. Im Einklang mit der +2-Ladung des Komplexes ist der Nitrosyl-Ligand jetzt formell NO<sup>+</sup> und bindet linear, d.h. der Co–N–O-Winkel in  $[Co(NO)(dppe)_2]^{2+}$  beträgt etwa 180°. NO<sup>+</sup> ist isoelektronisch mit CO und wirkt daher als normaler 2-Elektronen Donor. Der fünffach koordinierte Komplex enthält 18 Valenzelektronen – und gilt somit als koordinativ gesättigt. Trotzdem reagiert  $[Co(NO)(dppe)_2]^{2+}$  mit anionischen Liganden wie Bromid und bildet  $[CoBr(NO)(dppe)_2]^+$ .

Ein wichtiges Detail unterscheidet aber  $[CoBr(NO)(dppe)_2]^+$  vom  $[Co(NO)(dppe)_2]^{2+}$ : Die Co–N–O-Anordnung in seinem Nitrosyl-Ligand ist nicht mehr linear, sondern gewinkelt. In solchen *bent* Nitrosyl-Komplexen ist der Co–N–O-Winkel wesentlich kleiner als 180°, typischerweise zwischen 140 und 130°. *Bent* Nitrosyl-Liganden werden als NO<sup>-</sup> betrachtet (rechts in Abb. 4.13). Im NO<sup>-</sup> ist eines der beiden  $\pi^*$ -Orbitale doppelt besetzt und somit nicht mehr an der  $\pi$ -Bindung beteiligt. Das N-Atom im NO<sup>-</sup>-Ion wird als  $sp^2$  betrachtet, besitzt zwei *lone pairs* und bildet eine Doppelbindung zum Sauerstoff.

Aus dieser neuen Perspektive (*bent* Nitrosyl als NO<sup>-</sup>) enthält  $[CoBr(NO)(dppe)_2]^+$  ein Co(III)-Ion, weil zwei Liganden monoanionisch sind und der Komplex eine positive Ladung trägt. Daraus

schliesst man, dass das *bending* der Co–NO-Einheit eine 2-Elektronen-Oxidation von Co(I) zu Co(III) verursacht hat.

Wenn man die Elektronen von  $[\text{CoBr}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^+$  zählt, erhält man  $d^6$  für das Co(III)-Ion plus 12 Elektronen für die sechs Liganden: Der Komplex ist wie  $[\text{Co}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$  ein 18-VE-Elektronen Komplex, enthält aber Co(III) anstatt Co(I). Das *bending* des Nitrosyl-Liganden hat eine Koordinationsstelle geöffnet!

Lineare NO-Liganden enthalten eine dreifache Bindung (obwohl die Bindungsordnung durch die  $\pi$ -Rückbindung reduziert wird). In gewinkelten NO-Komplexen ist die N=O-Bindung eine Doppelbindung. Somit kann man die zwei Arten von Komplexen mittels IR-Spektroskopie unterscheiden.

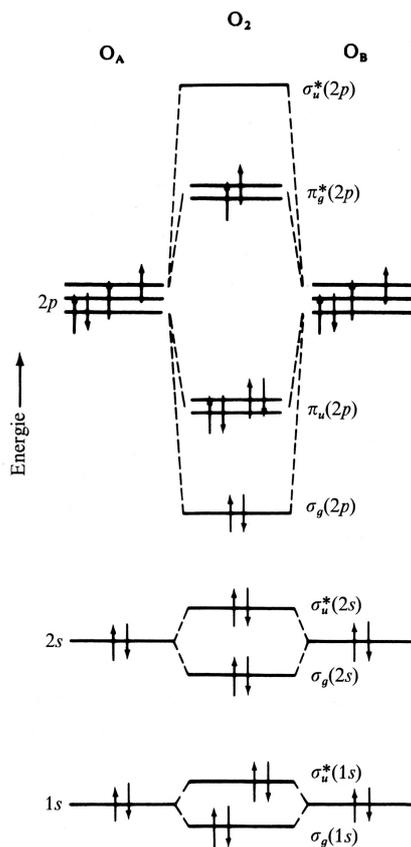
Eine letzte Bemerkung betrifft die Bestimmung der Valenzelektronenzahl in Nitrosyl-Komplexen. Es ist vorteilhaft, für diese Komplexe die ungeladene Methode zu verwenden (Kap. 1.9). Wenn Nitrosyl *linear* koordiniert, wirkt er als *drei*-Elektronen-Donor, weil der Ligand formell  $\text{NO}^+$  ist und das Metall um ein Elektron reduziert wurde. *Gewinkeltes* NO ist ein-Elektronen-Donor, weil das Metall das  $\text{NO}\cdot$ -Radikal zu  $\text{NO}^-$  reduziert hat.

Als Beispiel kann man die erwähnten Co-Komplexe nehmen. Wenn nicht bekannt ist, ob NO linear oder gewinkelt ist, trifft man zuerst eine Annahme, z.B. NO sei linear, die zu verifizieren ist. Für  $[\text{Co}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$  ergibt die ungeladene Methode 9 Elektronen für Co(0), 3 für lineares NO, 8 für die vier P-Donoren. Davon muss man 2 Elektronen für die Komplexladung abziehen. Somit hat der Komplex 18 VE. Wäre NO gewinkelt, hätte der Komplex nur 16 VE, was nicht wahrscheinlich ist.

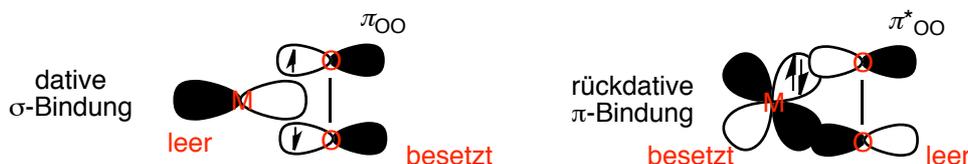
Für  $[\text{CoBr}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^+$  erhält man: 9 Elektronen für Co(0), 3 für NO (wenn linear), 1 für Br, 8 für  $\text{P}_4$ . Nach dem Abzug eines Elektrons für die positive Ladung bleibt man mit 20 Elektronen. Somit *muss* die Co–NO-Einheit gewinkelt sein, weil offensichtlich NO als 1-Elektron-Donor wirkt!

#### 4.34 Disauerstoff und Peroxo

Auch das Disauerstoff-Molekül besitzt ein doppeltes  $\pi$ -System, aber beide  $\pi^*$ -Orbitale sind einzeln besetzt. Zur Erinnerung der MO-LCAO-Situation in Disauerstoff ( $\text{O}_2$ ):

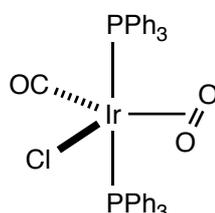


Im O<sub>2</sub>-Molekül sind die π\*-Orbitale jeweils einzeln besetzt (Triplett-Zustand) und können nicht für die π-Rückbindung aus dem Metall benutzt werden. Wenn die zwei ungepaarten Elektronen in einem der π\*-Orbitalen gepaart werden (Singlett-Zustand), kann O<sub>2</sub> *side-on* koordinieren. Das leere π\*-Orbital nimmt die zwei Elektronen der π-Rückbindung vom Metall auf (unten rechts). Die σ-Bindung erfolgt aus dem entsprechenden besetzten π-bindenden Orbital von O<sub>2</sub> (links):

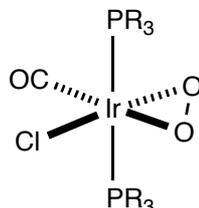


Prinzipiell ist die Bindung von η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub> am Metall analog zu der von *side-on* Alkenen. Das Symbol η<sup>2</sup> (= bishapto) bedeutet, dass 2 Sauerstoff-Atome am Metall gebunden sind. (*Achtung*: 3d-Metalle wie Cobalt und Eisen bilden gewinkelte *end-on*-O<sub>2</sub>-Komplexe, die hier nicht besprochen werden.)

Der Vaska-Komplex *trans*-[IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] reagiert mit O<sub>2</sub> und bildet [IrCl(CO)(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]:



In einem Disauerstoff-Komplex wird O<sub>2</sub> als ungeladener Ligand betrachtet, d.h. es wird angenommen, dass σ-Donation und π-Rückbindung vergleichbar gross sind. In solchen Komplexen ist die O–O-Bindungslänge nur geringfügig (etwa < 135 pm) länger als im freien O<sub>2</sub>-Molekül (121 pm). Einige (η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>)-Komplexe zeigen aber O–O-Abstände, die länger als 140 pm sind. Solche Komplexe werden als Peroxo-Komplexe betrachtet:



In Peroxo-Komplexen trägt der Peroxo-Ligand eine doppelte negative Ladung und die Oxidationszahl des Metalls ist um zwei Einheiten höher als in Disauerstoff-Komplexen.

Man soll beachten, dass diese Unterscheidung rein formell ist, muss aber konsequent angewendet werden. Der Disauerstoff-Komplex enthält Ir(I) (d<sup>8</sup>) (weil O<sub>2</sub> ungeladen ist) und ist fünffach koordiniert (10 Elektronen aus den Liganden), weil O<sub>2</sub> mit zwei Elektronen aus einer π-Bindung bindet, was 18-VE gibt.

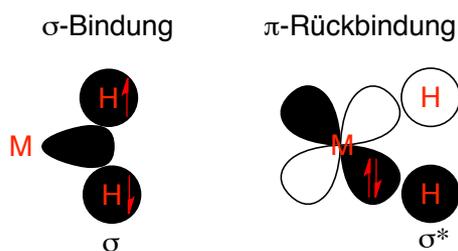
Wenn man den Komplex als Peroxo-Komplex betrachtet, ist O<sub>2</sub> als Peroxo (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) am Metall gebunden. Daher hat man hier Ir(III) (d<sup>6</sup>) und sechs Liganden (weil Peroxo zwei O–Ir-σ-Bindungen bildet und somit als 4-Elektronen-Donor wirkt). Per Saldo enthält der Komplex ebenfalls 18 VE.

Die Faktoren, die die O–O-Bindungslänge beeinflussen (und somit die formelle Beschreibung als Disauerstoff- oder Peroxo-Komplex bestimmen) sind weiterhin unklar. Die Elektronendichte auf dem Metall (und somit die π-Rückbindung) scheint aber eine wichtige Rolle zu spielen, weil in Peroxo-Komplexen die π\*-Orbitale voll besetzt sein müssen.

#### 4.35 Diwasserstoff (H<sub>2</sub>)

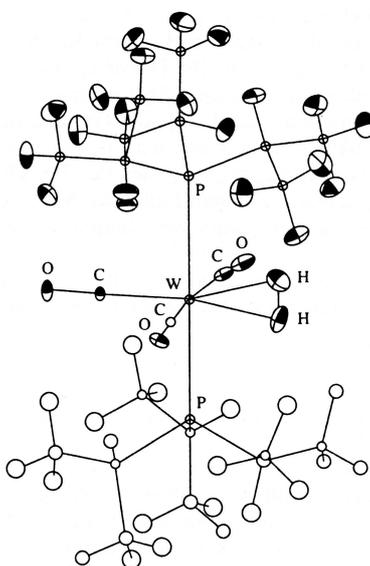
Diwasserstoff (η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>) als Ligand ist ein Beispiel von d<sub>π</sub>-σ\*-Rückbindung. Das H<sub>2</sub>-Molekül verwendet die zwei Elektronen im H–H-σ-bindenden Orbital für die dative Bindung zu einem unbesetzten

Metall-Orbital mit  $\sigma$ -Symmetrie. Die  $\pi$ -Rückbindung erfolgt aus einem besetzten  $d$ -Metallorbital mit  $\pi$ -Symmetrie in das unbesetzte  $\sigma^*$ -Orbital von  $H_2$ :



Die H–H-Bindung wird durch beide Komponenten der Bindung geschwächt (Entfernen von Elektronendichte aus dem H–H-bindenden Orbital und Teilbesetzung des  $\sigma^*$ -H-H-Orbitals). Daher ist die H–H-Bindungslänge grösser in  $(\eta^2-H_2)$ -Komplexen als im  $H_2$ -Molekül (74 pm).

Diwasserstoff-Komplexe wurden erst in 1984 entdeckt.  $[W(\eta^2-H_2)(CO)_3(P^iPr_3)_2]$  ist einer der ersten Beispiele davon (G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 120):



Wie  $(\eta^2-O_2)$ -Komplexe zeigen auch Diwasserstoff-Komplexe die Dichotomie zwischen *side-on* Bindung des diatomischen Liganden und die Addition der beiden Atome. So werden  $(\eta^2-H_2)$ -Komplexe "nicht-klassische" Hydride benannt. Der  $H_2$ -Ligand ist ungeladen und das Metallion befindet sich im  $n$ -Oxidationszustand. Ein klassischer Dihydrid enthält zwei *cis*-Hydrid-Liganden und der Oxidationszustand des Metalls ist  $n+2$ :



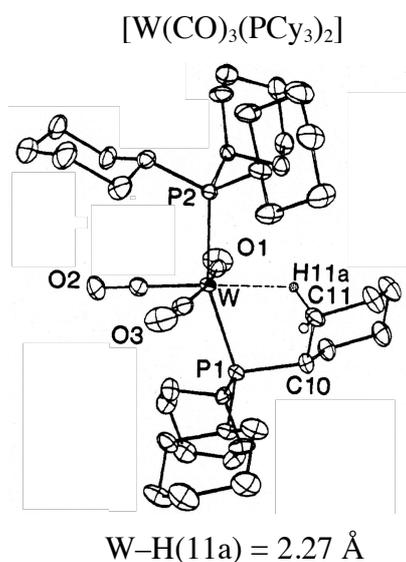
In bestimmten  $(\eta^2-H_2)$ -Komplexen ist die H–H-Bindung nur geringfügig länger als im freiem  $H_2$ . Dies ist typischerweise der Fall in Gegenwart von CO-Liganden mit starken  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften, z.B. CO. So hat  $[W(\eta^2-H_2)(CO)_3(P^iPr_3)_2]$  eine H–H-Bindungslänge zwischen 75 und 84 pm (je nach Messmethode, X-ray bzw. Neutronenbeugung) (*J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 451).

Ähnlich wie für  $(\eta^2-O_2)$ -Komplexe, besitzen elektronenreiche  $(\eta^2-H_2)$ -Komplexe längere H–H-Bindungen, weil die  $\pi$ -Rückbindung ausgeprägter ist. Ab Distanzen von 170 pm betrachtet man die H–H-Bindung als vollständig gelöst und den Komplex als *cis*-Dihydrid (oben rechts). Das  $H_2$ -Molekül ist dann *oxidativ addiert* worden (weil die Oxidationszahl von Metall um 2 Einheiten höher ist als im  $(\eta^2-H_2)$ -Komplex).

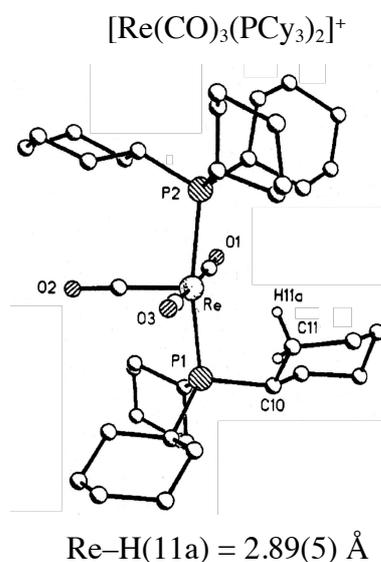
### 4.36 C–H als Ligand: Agostische Bindung

Diwasserstoff-Komplexe sind eng mit Komplexen verwandt, in denen eine C–H-Bindung mit dem Metall interagiert und als Ligand dient. Eine solche Wechselwirkung wird *agostisch* genannt (aus dem altgriechischen  $\alpha\gamma\sigma\sigma\tau\epsilon\omicron$ , *an sich ziehen*). Wie in  $(\eta^2\text{-H}_2)$ -Komplexen erfolgt die agostische Interaktion durch eine  $d_{\pi}\text{-}\sigma^*$ -Rückbindung. Die dative Bindung nutzt die  $\sigma\text{-C-H}$ -bindenden Elektronen. Somit wirkt die C–H- $\sigma$ -Bindung als 2-Elektronen-Donor und besetzt die 6. Koordinationsstelle. Beide  $\sigma$ -Bindung und  $\pi$ -Rückbindung schwächen die C–H-Bindung.

Am besten erkennt man agostische Bindungen mittels Strukturbestimmung. Beide folgenden Komplexe sind formell 16-VE -Komplexe und somit koordinativ ungesättigt. Betrachte man aber ihre Strukturen, merkt man sofort eine typische Verzerrung: Ein Cyclohexyl-Ring in einem  $\text{PCy}_3$ -Liganden wird zum Metall gezogen:



G. J. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2294.



D.M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4515.

Es ist nicht trivial, agostische Wechselwirkungen genau zu quantifizieren, weil H-Atome über Röntgenbeugung nur ungenau lokalisiert werden können. Deshalb weisen die C–H-Distanzen grosse Standardabweichungen auf. Dasselbe trifft für Diwasserstoff-Komplexe zu. NMR-Spektroskopie ist meistens hilfreich, weil die agostische Bindung die chemische Verschiebung des  $^{13}\text{C}$ -Atoms zu niedrigeren Frequenzen verschiebt und die  $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstante verkleinert.

Agostische Bindungen haben eine wichtige fundamentale Bedeutung. Wie für die  $(\eta^2\text{-H}_2)\text{-M}$ -Bindung in Diwasserstoff-Komplexen betrachtet man die agostische Bindung als Vorstufe zur Aktivierung der koordinierten Bindung. Die Spaltung der C–H-Bindung ist (wäre) der kürzeste Weg zur Funktionalisierung von Alkanen, die als ultimative Quelle aller organischer Verbindungen dienen. Deshalb wird die C–H-Aktivierung mittels Übergangsmetallkomplexe intensiv untersucht.

### 4.37 Die $\pi$ -Akzeptor-Reihe

Die  $\pi$ -Eigenschaften eines jeden Liganden (L) können mittels IR-Spektroskopie bestimmt werden. Dazu verwendet man typischerweise die CO-Schwingungsfrequenzen von Carbonyl-Komplexen, die von den  $\pi$ -Eigenschaften des *trans*-stehenden Liganden stark beeinflusst werden, wie in der Folge erklärt.

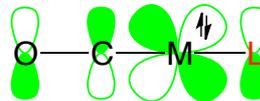
Wenn ein  $\pi$ -Donor (X) die *trans* Stellung zu CO besetzt, wird sein besetztes  $\pi$ -Orbital mit dem ebenfalls besetzten  $d_{\pi}$ -Metallorbital interagieren. Daraus entstehen ein  $\pi$ -bindendes und ein  $\pi^*$ -antibindendes MO, die beide besetzt sind. Da das  $\pi^*$ -antibindende MO eine Knotenfläche zwischen X

und dem Metall besitzt, verformt sich die Wellenfunktion des besetzten  $\pi^*$ -MO in die Richtung des CO-Liganden. Dadurch wird die Überlappung zwischen den CO- und Metall-Orbitalen grösser (unten links): Die  $M \rightarrow CO-\pi$ -Rückbindung nimmt zu und die  $\nu(CO)$ -Schwingungsfrequenz ab. Die Tabelle in Abb. 4.14 zeigt diesen Effekt für Komplexe des Typs  $[WX(CO)_5]$  (wenn  $X = \pi$ -Donor).

CO *trans* zu  $\pi$ -Donor X



CO *trans* zu  $\pi$ -Akzeptor L



Ein  $\pi$ -Akzeptor-Ligand (L hier oben) steht in Wettbewerb für die  $\pi$ -Elektronen des Metalls (siehe 4.30). Je grösser seine  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften, desto mehr Elektronendichte des Metalls wird er für sich gewinnen und dadurch die  $\pi$ -Rückbindung in die  $\pi^*$ -CO-Orbitale mindern. Demzufolge steigt  $\nu(CO)$  an, weil die Schwächung der C–O-Bindung weniger ausgeprägt ist.

Die Tabelle in Abb. 4.14 zeigt drei verschiedene  $\nu(CO)$ -Schwingungsfrequenzen, weil das IR-Spektrum drei Banden enthält. Die Gründe dafür werden hier nicht behandelt, man kann aber beweisen, dass die Werte in der linken Spalte vorwiegend vom Liganden *trans* zu L abhängen. *Achtung*: In der Folge werden alle Liganden (und somit auch  $\pi$ -Donoren) als L bezeichnet!

Abb. 4.14 IR-Aktive CO-Valenzschwingungen ( $cm^{-1}$ ) einiger Komplexe des Typs  $[W(CO)_5(L)]$

L	$A_1^{(1)}$	$E$	$A_1^{(2)}$
Me <sub>2</sub> NCHO	1847	1917	2067
Me <sub>2</sub> CO	1847	1920	2067
Et <sub>2</sub> O	1908	1931	2074
H <sub>2</sub> S	1916	1935	2076
Ph <sub>2</sub> S	1930	1943	2074
Me <sub>2</sub> S	1932	1937	2071
CyNH <sub>2</sub> □	1894	1929	2071
Pyridin	1895	1933	2076
Anilin	1916	1929	2071
CH <sub>3</sub> CN	1931	1948	2083
H <sub>3</sub> P	1921	1953	2083
Me <sub>3</sub> P	1947	1937	2070
Me <sub>2</sub> PhP	1947	1938	2071
MePh <sub>2</sub> P	1947	1940	2072
Ph <sub>3</sub> P	1942	1939	2072
(MeS) <sub>3</sub> P	1946	1940	2062
(EtO) <sub>3</sub> P	1959	1945	2078
(PhO) <sub>3</sub> P	1965	1958	2083
I <sub>3</sub> P	1981	1979	2087
Br <sub>3</sub> P	1991	1982	2093
Cl <sub>3</sub> P	1990	1984	2095
F <sub>3</sub> P	2007	1983	2103
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1952	1967	2095
C(OEt)Me	1958	1945	2072
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1973	1953	2088

Da die Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt wurden und Wellenzahlen allgemein Lösungsmittelabhängig sind, sollten kleine Unterschiede nicht als signifikant angesehen werden. Trotzdem zeigt die Analyse der Daten in der Tabelle allgemeine Trends.

Der Komplex  $[W(CO)_5(L)]$  mit  $L = Me_2CO$  hat den niedrigsten  $\nu(CO)$ -Wert ( $1847\text{ cm}^{-1}$ ): Somit wirkt Aceton eindeutig als  $\pi$ -Donor. Das an der  $\pi$ -Donation beteiligte Orbital ist das besetzte  $\pi$ -bindendes Orbital der C=O-Doppelbindung.

Den grössten  $\nu(CO)$ -Wert ( $2007\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet man mit  $PF_3$  als *trans* Ligand. Wegen der hohen Elektronegativität von Fluor ist  $PF_3$  das Phosphin mit den grössten  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften (siehe Vergleich zwischen  $PPh_3$  und  $P(OPh)_3$  in 4.30). Deshalb wird Trifluorophosphin als "CO-Ersatz" betrachtet.

Ethen (und allgemein Alkene) folgen in der Reihe und gelten als stärkere  $\pi$ -Akzeptoren als  $P(OR)_3$  und  $PR_3$ . Alkyne sind bekanntlich elektronenreicher als Alkene und dementsprechend weniger starke  $\pi$ -Akzeptoren.

Wie besprochen sind Phosphite bessere Akzeptoren als Phosphine. Die Daten von Triaryl- und Trialkylphosphinen zeigen keine grosse Unterschiede, obwohl arylsubstituierte Phosphine als bessere  $\pi$ -Akzeptoren betrachtet werden als  $PR_3$  ( $R = \text{Alkyl}$ ).

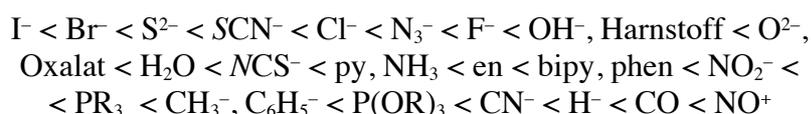
Thioäther ( $Ph_2S$ ,  $Me_2S$ ) und Acetonitril ( $CH_3CN$ ) befinden sich an der Grenze zwischen  $\pi$ -Akzeptoren und  $\pi$ -Donoren. Für Acetonitril ist es wahrscheinlich, dass die Effekte der  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Orbitale von MeCN auf die Energien der  $d_{\pi}$ -Metallorbitale sich gegenseitig aufheben (mehr dazu in Kap. 5, Charge-Transfer-Spektren von Carbonyl-Komplexen).

Aus Daten wie die in Abb. 4.14 kann man eine  $\pi$ -Akzeptor-Reihe aufstellen:

*$\pi$ -Akzeptoren:*  $NO^+ > CO, RNC, PF_3 > PCl_3, C_2H_4, P(OPh)_3 > P(OEt)_3 >$   
 $> C(OR)R > C_2H_2 > P(SR)_3 > PPh_3 > PR_3 > R_2S > RCN >$   
 *$\pi$ -Donoren:*  $> \text{Anilin} > \text{Alkylamine} > \text{Ether} > \text{Alkohole}$

In Rot sind Liganden aufgelistet, die vorwiegend als  $\pi$ -Akzeptoren betrachtet werden. Die  $\pi$ -Donoren sind in Blau.

Anilin, Pyridin und Alkylamine sind eindeutig  $\pi$ -Donoren, so wie  $Et_2O$  und DMF. Man beachte, dass diese Einstufung mit der spektrochemischen Reihe übereinstimmt. So sind  $\pi$ -Donoren typischerweise Schwachfeldliganden, weil sie die  $t_{2g}$ -Orbitale destabilisieren (siehe 4.24). Starke  $\pi$ -Akzeptoren ( $CO, NO^+$ ) stabilisieren die  $t_{2g}$ -Orbitale und sind deshalb Starkfeldliganden:



Es fällt aber auf, dass die  $\pi$ -Eigenschaften nicht ausreichen, um alle Liganden zu erfassen. So sind Hydrid, Alkyl und Aryl Starkfeldliganden, aber keiner davon besitzt  $\pi$ -Eigenschaften. Ihre Position in der spektrochemischen Reihe verdanken diese Liganden ihren ausgeprägten  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften, die in der Folge besprochen werden.

#### 4.38 Kann man die Stärke der $\sigma$ -Donation messen?

Wie in 4.24 besprochen, ist ein *guter  $\sigma$ -Donor* ein Ligand, der eine koordinative  $\sigma$ -Bindung mit einem starken *kovalenten Anteil* bildet. Dies bedeutet, dass die Orbitalüberlappung zwischen Metall und Liganden gross ist. Eine solche Bindung ist durch energetisch tief liegende bindende und hoch liegende antibindende Orbitale gekennzeichnet – die Aufspaltung zwischen  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Orbitalen ist also gross (siehe 4.13). In einem oktaedrischen Komplex werden die  $\sigma^*$ -antibindenden Orbitale vorwiegend durch  $d$ -Metallorbitale mit  $e_g$ -Symmetrie beschrieben ( $\sigma^*/e_g^*$  in Abb. 4.9). Daraus folgt, dass starke  $\sigma$ -Donoren  $\Delta_o$  vergrössern.

Typische starke  $\sigma$ -Donoren sind Hydrid, Phosphin, Cyanid, Alkyl- und Aryl-Liganden. Starkfeldliganden, die keine bedeutenden  $\pi$ -Eigenschaften aufweisen, sind in der Regel gute  $\sigma$ -Donoren (siehe spektrochemische Reihe).

*An welchen strukturellen Merkmalen erkennt man gute  $\sigma$ -Donoren?*

In einer *trans* Anordnung ( $L-M-L'$ ), schwächt ein starker  $\sigma$ -Donor L die *trans*  $M-L'$ -Bindung. Dieser Effekt nennt man *trans*-Einfluss und ist messbar, z.B. anhand der Bindungslängen (siehe unten).

*Kann man a priori sagen, ob ein Ligand ein guter  $\sigma$ -Donor ist?*

Wie in der Folge diskutiert, Bedingung für die Bildung einer koordinativen Bindung mit starkem kovalenten Anteil ist, dass beide Bindungspartner (Metall und Ligand) "weich" sind (siehe Konzept "harte und weiche Säuren und Basen" oder HSAB, ab Abschnitt 4.41).

### 4.39 Der *trans*-Einfluss

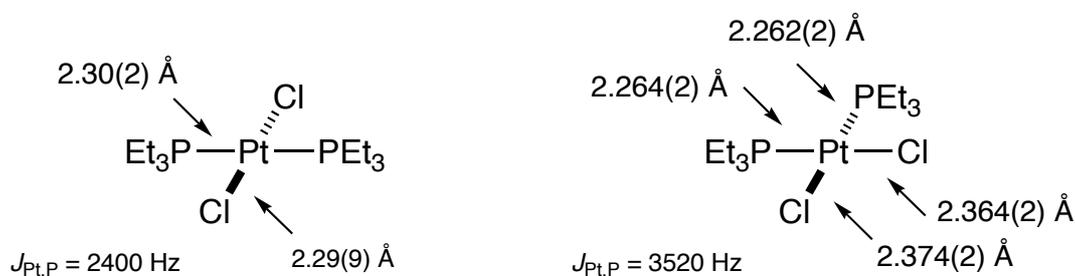
Eine einfache Methode, die  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften eines Liganden einzuschätzen, nutzt den sog. *trans*-Einfluss (Englisch: *trans* influence).

Die ursprüngliche Definition von *trans*-Einfluss lautet (Pidcock A.; Richards, R. E.; Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1707):

“The *trans* influence is defined as the extent to which a ligand weakens a bond *trans* to it in the equilibrium state.”

Zwei zueinander *trans*-stehende Liganden ( $L-M-L'$ ) müssen mindestens ein Metall-Orbital teilen (z.B. ein  $p$ -Orbital). Wenn L eine koordinative Bindung mit grösserem kovalentem Anteil bildet als  $L'$ , wird er die *trans*-stehende  $M-L'$ -Bindung schwächen, weil die Überlappung des Metallorbitals mit dem besser  $\sigma$ -Donor L zum grösseren Energiegewinn führt.

Als Illustration davon betrachte man folgende quadratisch-planare Pt(II)-Komplexe:



In *trans*- $[PtCl_2(PEt_3)_2]$  ist die  $Pt-Cl$ -Bindung kürzer als in *cis*- $[PtCl_2(PEt_3)_2]$ . Der Grund dafür ist, dass im *cis*-Komplex Chlorid *trans* zu  $PEt_3$  ist. Triethylphosphin hat einen grösseren *trans*-Einfluss als  $Cl^-$ , weil P ein besserer  $\sigma$ -Donor ist als  $Cl^-$  (P bildet eine kovalentere Bindung zum Pt als  $Cl^-$ ).

Die  $Pt-P$ -Bindungslängen geben den Gegenbeweis: Sie sind länger im *trans*-Komplex, weil P einen grösseren *trans*-Einfluss hat als  $Cl^-$ . (*Bemerkung*: Für den *cis*-Komplex wird nur eine  $Pt-P$  und  $Pt-Cl$ -Distanz angegeben, weil das Pt-Atom auf einem Symmetrieelement liegt, das die zwei  $Cl^-$ -Liganden ineinander überführt.)

Der ***trans*-Einfluss** – und somit die kovalente  $\sigma$ -Bindungsstärke – nimmt nach der folgenden Reihe ab:



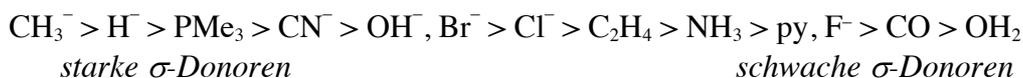
Diese sind berechnete Werte (P. K. Sajith, C. H. Suresh, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 815). Man beachte, dass die Einstufung von CO in der *trans*-Einfluss-Reihe je nach Messmethode unterschiede-

dlich ausfällt. Wie in 4.27 besprochen kann man sicherlich sagen, dass CO ein eher schwacher  $\sigma$ -Donor ist. Da es aber grundsätzlich schwierig ist,  $\sigma$ - und  $\pi$ -Effekte vollständig zu trennen, ist es durchaus möglich, dass der starke  $\pi$ -Akzeptor-Charakter von CO die Einschätzung seiner  $\sigma$ -Donation verzerrt.

Wie aus der Definition ersichtlich ist der *trans*-Einfluss ein *thermodynamischer* Effekt und betrifft somit nur Eigenschaften des Grundzustandes des Komplexes. Diese sind z.B. Bindungslängen, NMR-Kopplungskonstanten und IR-Schwingungsfrequenzen.

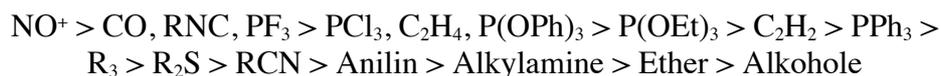
#### 4.40 $\sigma$ -Donor-Effekte und spektrochemische Reihe

Wenn man annimmt, dass die Metall-Ligand-Abstände vorwiegend von  $\sigma$ -Effekten bestimmt werden, kann man die *trans*-Einfluss-Reihe und die  $\sigma$ -Donor-Reihe gleichstellen. Dann nimmt die kovalente  $\sigma$ -Bindungsstärke ab wie folgt:



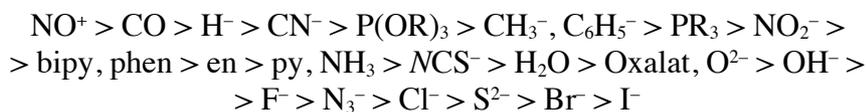
Obwohl dies bestenfalls eine grobe Annäherung ist, ist sie grundsätzlich im Einklang mit früheren Beobachtung. In 4.24 wurde argumentiert, dass gute  $\pi$ -Akzeptoren Starkfeldliganden sind, während  $\pi$ -Donoren eher Schwachfeldliganden sind:

← *Starke  $\pi$ -Akzeptoren*



*Starke  $\pi$ -Donoren* →

Die spektrochemische Reihe zeigt, dass Hydrid, Alkyl und Aryl Starkfeldliganden sind, obwohl sie keine  $\pi$ -Akzeptoren sind:



Cyanid ist nur ein mässiger  $\pi$ -Akzeptor, ist aber ein Starkfeldligand, weil er ein starker  $\sigma$ -Donor ist (siehe oberste Reihe).

Die spektrochemische Reihe resultiert aus der Überlappung der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Effekte: Starke  $\pi$ -Akzeptoren und/oder starke  $\sigma$ -Donoren sind Starkfeldliganden. Starke  $\pi$ -Donoren oder schwache  $\sigma$ -Donoren sind Schwachfeldliganden.

#### 4.41 Harte und weiche Säuren und Basen

Das HSAB-Konzept ermöglicht *a priori* zu sagen, ob ein Ligand ein guter  $\sigma$ -Donor ist. Dazu ist aber eine Vertiefung nötig, die in den nächsten Abschnitten besprochen wird. In der Folge wird das HSAB-Prinzip als Klassifizierung in "hart" und "weich" rekapituliert und mit theoretischen Grundlagen ergänzt.

Das HSAB-Prinzip ist eine Faustregel zur Vorhersage, ob eine Lewis Säure-Base-Wechselwirkung (und somit eine koordinative Bindung) begünstigt ist oder nicht. Säuren und Basen werden in zwei Klassen aufgeteilt.

*Klasse a-Säuren* wie Al(III), Ti(IV) und Co(III) werden *hart* genannt. Sie bevorzugen N, O und F (*harte Basen*) als Donor-Atome.

*Klasse b-Säuren* wie Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup> und Pt<sup>2+</sup> (*weiche Säuren*) bilden stabilere Komplexe mit PR<sub>3</sub>, CN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> (*weiche Basen*) (Abb. 4.15).

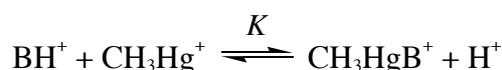
Abb. 4.15 Klassifizierung der Donor-Atome als hart (Klasse a) oder weich (Klasse b)

Tendenz zur Bildung von Komplexen mit Metallionen der Klasse a	Tendenz zur Bildung von Komplexen mit Metallionen der Klasse b
$N \gg P > As > Sb$	$N \ll P > As > Sb$
$O \gg S > Se > Te$	$O \ll S < Se \approx Te$
$F > Cl > Br > I$	$F < Cl < Br < I$

Ursprünglich war diese Einstufung empirisch und qualitativ (Abb. 4.15). Im nächsten Abschnitt wird erklärt, wie das HSAB-Prinzip experimentell untermauert werden kann.

#### 4.42 *Harte und weiche Basen: Quantifizierung*

Der HSAB-Charakter (hart oder weich) einer Base wird durch eine Konkurrenzreaktion zwischen der harten Säure  $H^+$  und der weichen Säure  $CH_3Hg^+$  eingestuft:



Wenn die Base (B:) hart ist, wird sie bevorzugt mit dem harten Proton reagieren und das Gleichgewicht auf die linke Seite verschieben. Weiche Basen bevorzugen das sehr weiche Methylquecksilber-Kation und verschieben das Gleichgewicht nach rechts.

Folgende Beispiele illustrieren die Methode. Fluorid ist hart und bindet stärker an Proton als am Methylquecksilber-Kation. Deshalb liegt das Gleichgewicht weit rechts ( $K \approx 10^3$ ):



Man beachte, dass in  $CH_3HgF$  ein *hard-soft-mismatch* existiert, während in  $CH_3HgSO_3^-$  beide  $CH_3Hg^+$  und  $SO_3^-$  weich sind (Sulfit bindet am Metall mit dem Schwefel-Atom). Analoges betrachtet man für Hydroxid, das wie Fluorid hart ist:



Hydroxid ist aber eine viel stärkere Base als Fluorid. Deshalb ist überschüssiges Hydroxid in der Lage, Sulfit vom  $CH_3Hg^+$  zu verdrängen, obwohl dadurch in  $CH_3HgOH$  ein *hard-soft-mismatch* entsteht:



Daraus lernt man, dass *sowohl* die Stärke als Base *wie auch* das HSAB-Verhalten berücksichtigt werden müssen.

Deshalb werden als Referenz zwei Reaktionen genommen: Die Basizität gegenüber dem Proton ( $K_h$  ( $h = \text{hart}$ ), links) und die Affinität fürs Methylquecksilber-Kation ( $K_w$  ( $w = \text{weich}$ ), rechts).



$K_h$ - und  $K_w$ -Werte von typischen Basen und Liganden sind in Abb. 4.16 zusammengefasst. Man betrachte Cyanid (ein sehr weicher Ligand) als Beispiel. Die Affinität von  $CN^-$  für  $CH_3Hg^+$  ist sehr gross ( $pK_w = 14.1$ ). Dieser Wert zeigt, dass  $CN^-$  kaum von  $CH_3HgCN$  dissoziiert. Das Cyanid-Ion ist aber auch eine diskrete Base ( $pK_h = 9.14$ ), etwa so stark wie  $NH_3$ , eine harte Base ( $pK_h = 9.42$ ). Wichtig für die Einstufung von Cyanid ist aber, dass  $pK_w \gg pK_h$  ist (14.1 bzw. 9.14). Deshalb ist Cyanid weich. Für  $NH_3$  ist die Affinität fürs Methylquecksilber-Kation *kleiner* als die fürs Proton (7.60 bzw. 9.42). Deshalb ist Ammoniak hart. Ein weiterer interessanter Vergleich bieten Iodid und  $NH_3$ , die ähnliche Affinität fürs Methylquecksilber-Kation besitzen (8.60 bzw. 7.60). Iodid ist aber sehr viel weicher als  $NH_3$ , weil seine Proton-Affinität sehr tief ist (-9.5) verglichen mit  $NH_3$  (9.42) (Iodid ist bekanntlich eine sehr schwache Base, weil HI eine sehr starke Säure ist).

Abb. 4.16  $K_h$ - und  $K_w$ -Werte von typischen Basen und Liganden

Base	Bindendes Atom	$pK_h,^a$ ( $H^+$ )	$pK_w,^b$ ( $CH_3Hg^+$ )
$F^-$	F	2.85	1.50
$Cl^-$	Cl	-7.0	5.25
$Br^-$	Br	-9.0	6.62
$I^-$	I	-9.5	8.60
$OH^-$	O	15.7	9.37
$HPO_4^-$	O	6.79	5.03
$S^{2-}$	S	14.2	21.2
$HOC_2H_4S^-$	S	9.52	16.12
$SCN^-$	S	$\approx 4$	6.05
$SO_3^{2-}$	S	6.79	8.11
$S_2O_3^{2-}$	S	negativ	10.90
$NH_3$	N	9.42	7.60
$p-NH_2C_6H_4SO_3^-$	N	3.06	2.60
$Ph_2PC_6H_4SO_3^-$	P	$\approx 0$	9.15
$Ph_2PC_6H_4OH$	P	8.1	14.6
$Et_3P$	P	8.8	15.0
$CN^-$	C	9.14	14.1

<sup>a</sup>  $pK_h = -\log([H^+][B^-]/[HB])$ . <sup>b</sup>  $pK_w = -\log([CH_3Hg^+][B^-]/[CH_3Hg B])$ .

#### 4.43 HSAB: Theoretische Grundlagen

Pearson und Parr haben die absolute Härte eines chemischen Teilchens (Molekül oder Atom) definiert. Dazu sind nur Parameter der Atome nötig. Diese sind die *Ionisierungsenergie* und die *Elektronenaffinität*.

Die Definition der *absoluten Härte* ist eng verwandt mit der der Elektronegativität  $\chi$  nach Mulliken/Jaffé. Diese ist definiert als der Mittelwert von erster Ionisierungsenergie und erster Elektronenaffinität:

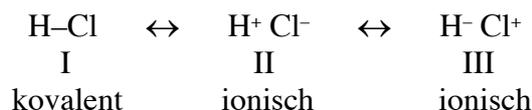
$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad 1)$$

Als Erinnerung: Die *Ionisierungsenergie*  $I$  ist die Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Elektron aus einem isoliertem Atom (also in der Gasphase) zu entfernen. Somit ist  $I$  ein Mass für die Schwierigkeit, ein Elektron (oder allgemeiner, Elektronendichte) von einem Atom abzutrennen und ein Kation zu bilden.

Die *Elektronenaffinität*  $A$  ist die Energie, die frei gesetzt wird, wenn ein Elektron auf ein isoliertes Atom zugegeben wird. Sie ist ein Mass für die Tendenz eines Atoms, negative Ladung aufzunehmen. Die Definition der Elektronenaffinität (*positiv*, wenn Energie freigesetzt wird) verstösst gegen die allgemeine thermodynamische Konvention (frei gesetzte Energien sind *negativ*). Der Grund dafür liegt genau in der Definition der Elektronegativität (siehe unten).

Die Definition der Elektronegativität  $\chi$  nach Mulliken/Jaffé sieht widersprüchlich aus, weil  $I$  und  $A$  Eigenschaften eines Atoms sind, während  $\chi$  sich auf *Bindungen* zwischen Atomen bezieht. In der Tat ist die Elektronegativität nach Pauling ein Mass für die Fähigkeit eines Atoms, die *Bindungselektronen* an sich zu ziehen. Somit ist sie eng mit der *Polarität* der kovalenten Bindung verknüpft. Es gibt aber mindestens zwei verschiedene Arten, die Mulliken/Jaffé-Definition der Elektronegativität zu rechtfertigen.

(1) Man betrachte das HCl-Molekül als Beispiel. Nach Paulings VB-Ansatz ist es möglich, die Polarität der kovalenten Bindung durch ionischen Grenzstrukturen auszudrücken:



Chlor ist elektronegativer als Wasserstoff. Daher trägt Struktur II wesentlich zum Resonanzhybrid. Dies ist sinnvoll, weil die Ionisierungsenergie von Wasserstoff nicht übermässig gross ist und Chlor eine beachtliche Elektronenaffinität besitzt. Hingegen ist Struktur III wenig wahrscheinlich, v.a. wegen der grossen Ionisierungsenergie vom Chlor-Atom. Durch diese Argumentation kann man die Tendenz zur Ionenbildung eines Atoms (also  $I$  und  $A$ ) mit der Polarität der Bindung (und somit mit der Elektronegativität) korrelieren.

In der Tat sind die Mulliken-Jaffé  $\chi$ -Werte ähnlich wie die der Pauling-Skala, die auf die unterschiedlichen Bindungsenergien von homo- und heteroatomigen Molekülen berührt. Die Anpassung an die Pauling-Skala erfolgt über folgende Gleichung:

$$\chi = 0.336 \left[ \frac{1}{2} (I \text{ (in eV)} + A \text{ (in eV)}) - 0.615 \right]$$

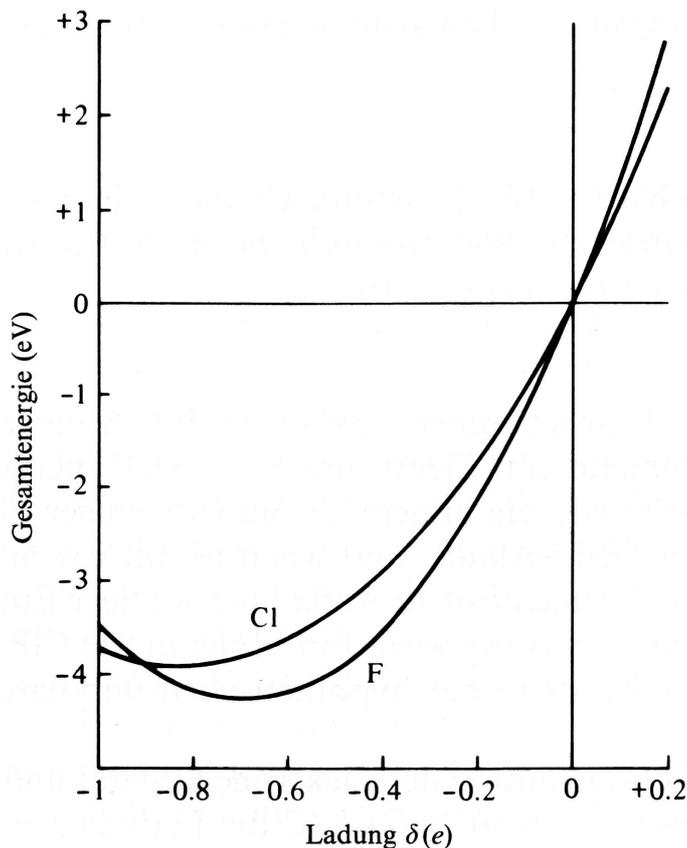
Im folgenden Abschnitt wird die Verknüpfung zwischen der Ladung eines Atoms und seiner Energie vertieft.

#### 4.44 Ladung eines Atoms und Elektronegativität

Nach Jaffé hängen sowohl die erste Ionisierungsenergie als auch die erste Elektronenaffinität eines Atoms näherungsweise nach einer quadratischen Gleichung von seiner Ladung  $q$  ab (Abb. 4.17):

$$E = \alpha q + \beta q^2 \quad 2)$$

Abb. 4.17 Abhängigkeit der Energie der F- und Cl-Atome von der Ladung



Der grosse Vorteil dieses Ansatzes ist, dass die Ladung des Atoms auch eine Teilladung sein kann. Ein Beispiel dafür liefern die Chlor- und Fluor-Atome, deren Energie/Ladung-Kurve in Abb. 4.17 gezeigt ist (als Abschnitt der Kurve in Abb. 4.18). Die Kurve für beide Atome zeigt, dass die Energie mit zunehmender Teilladung abnimmt, d.h. das System stabiler wird. Physikalisch gesehen ist die Steigung der Energie-Kurve ein Mass der Kraft, die das Elektron an Kern anzieht.

Jaffé hat gezeigt, dass die Definition der *Elektronegativität*  $\chi$  nach Mulliken,  $\chi = (I+A)/2$ , dem Anstieg  $\alpha$  dieser Energiekurve im Ursprung ( $q = 0$ ) entspricht.

Der Beweis fängt mit Gl. 2) an:

$$E = \alpha q + \beta q^2 \quad (2)$$

Die Steigung wird aus der ersten Ableitung der Energie nach der Ladung  $q$  berechnet:

$$\frac{dE}{dq} = \alpha + 2\beta q \quad (3)$$

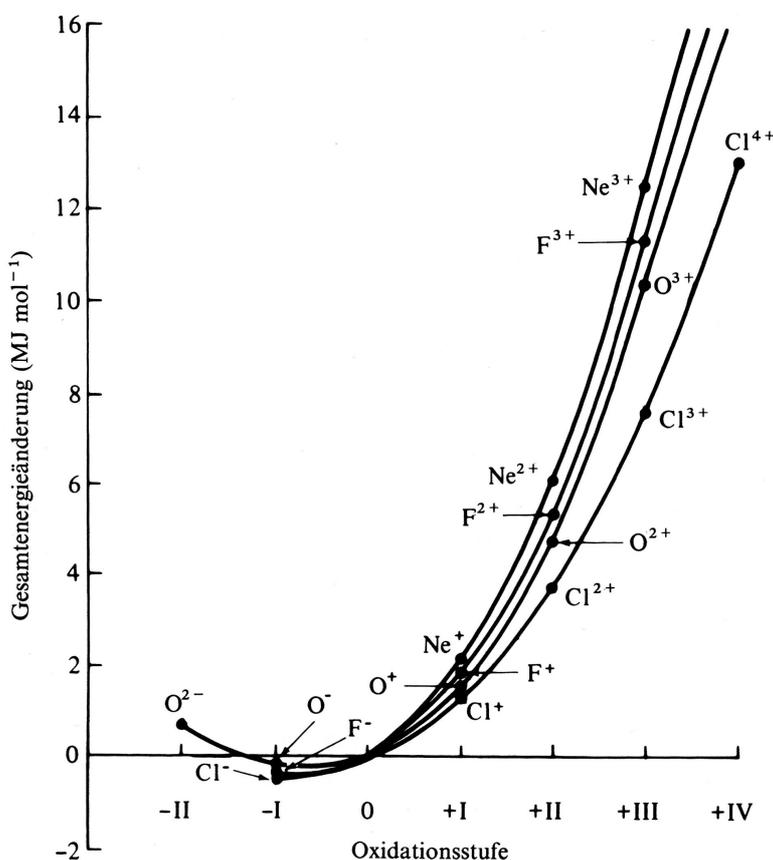
Die Steigung im Ursprung ( $q = 0$ ) (und somit die Elektronegativität) beträgt:

$$\chi = \left( \frac{dE}{dq} \right)_{q=0} = \alpha \quad (4)$$

Man muss jetzt den Wert von  $\alpha$  bestimmen. Dies kann man aus Gl. 2) und den  $I$ - und  $A$ -Werten berechnen. Wenn die Ladung  $q$  des Atoms  $+1$  beträgt, ist die Energie gleich der Ionisierungsenergie  $I$ . Diese ist die Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Elektron zu entfernen und ist aus der Kurve in Abb. 4.18 ersichtlich. Aus Gl. 2) erhält man für  $q = +1$ :

$$E = I = \alpha + \beta \quad (q = +1) \quad (5)$$

Abb. 4.18 Abhängigkeit der  $I$ - und  $A$ -Werte von O-, F-, Ne- und Cl-Atome von der Ladung



Bei  $q = -1$  hat das Atom ein ganzes Elektron aufgenommen. Abb. 4.17 zeigt, dass das System stabiler geworden ist (seine Energie ist negativer). Daher ist Energie freigesetzt worden, die Elektronenaffinität des Atoms, die definitionsgemäss positiv sein muss. Deshalb:

$$E = -A = -\alpha + \beta \quad (q = -1) \quad 6)$$

Wenn man Gl. 5) von Gl. 4) subtrahiert:

$$I + A = 2 \alpha \quad 7)$$

und somit

$$\alpha = \frac{I + A}{2} = \chi \quad 8)$$

Somit ist es bewiesen, dass die Definition der *Elektronegativität*  $\chi$  nach Mulliken dem Anstieg  $\alpha$  dieser Energiekurve im Ursprung ( $q = 0$ ) entspricht. Zurück zu den Energie-Kurven für Chlor und Fluor in Abb. 4.17: Man sieht dort, dass Fluor elektronegativer ist als Chlor, weil seine Energie-Kurve im Ursprung ( $q = 0$ ) steiler ist als die von Chlor. Diese ist aber erst die halbe Geschichte ...

#### 4.45 Absolute Härte

Fluor ist elektronegativer als Chlor, weil seine Elektronen stärker gehalten werden als die von Chlor. Abb. 4.17 zeigt aber, dass dies nicht über den ganzen Ladungsbereich zutrifft. Ab einer bestimmten negativen Ladung steigt die Energie-Kurve für beide Atome wieder an. Weil das Vorzeichen der Steigung die Richtung der wirkende Kraft bestimmt, heisst dies physikalisch, dass die neue Ladung, die dazu kommt, nicht mehr *gezogen*, sondern *abgestossen* wird.

Abb. 4.17 zeigt auch, dass dieser Wendepunkt bei kleinerer negativer Ladung für Fluor erreicht wird als für Chlor. Man sagt, das Fluor-Atom habe eine kleinere *Ladungskapazität* als Chlor. Hinzu kommt, dass die Energie nach dem Wendepunkt schneller für Fluor ansteigt als für Chlor. Deshalb ist die Elektronenaffinität  $A$  (Energie bei  $q = -1$ ) kleiner für Fluor als für Chlor. All dies geschieht, weil die *Krümmung* der Energie-Kurve grösser für Fluor ist als für Chlor. Man sagt, Fluor sei *härter* als Chlor (= Fluor verliert Ladungskapazität schneller als Chlor).

Die *Härte* eines Atoms ist die *Krümmung* der Energie/Ladung-Kurve!

So einleuchtend wie diese Definition sein mag, ist eine genauere mathematisch-physikalische Definition der absoluten Härte höchst erwünscht. Diese ist der Definition der Elektronegativität verblüffend ähnlich. Dazu ist nur ein kleiner Schritt nötig.

Rekapitulierend: Mit der Mulliken-Jaffé-Methode kann man die Elektronegativitäten partiell geladener Atome ermitteln. Ein Atom mit einer negativen Partialladung übt eine geringere Anziehung auf zusätzliche Elektronen aus als ein neutrales Atom der gleichen Sorte (= seine Elektronegativität ist geringer) (siehe  $E$ - $q$ -Kurve). Um dies zu erkennen, kann man die Elektronegativität  $\chi$  als Funktion der Ladung  $q$  durch Expansion in Taylorreihe um  $q = 0$  ausdrücken:

$$\chi(q) = \chi_{q=0} + q \left( \frac{d\chi}{dq} \right)_{q=0} + \dots \quad 9)$$

Wenn man die Reihe in Gl. 8) nach dem 1.-Ordnung-Term trunziert, dann bestimmen die Elektronegativität und ihre erste Ableitung ( $d\chi/dq$ ), wie stark sich die Elektronegativität mit der Ladung  $q$  ändert. Da  $\chi = dE/dq$  gilt, ist die erste Ableitung der Elektronegativität  $\chi$  nach  $q$  gleich der zweiten Ableitung der Energie nach der Ladung  $q$ :

$$\frac{d\chi}{dq} = \frac{d^2E}{dq^2} \quad 10)$$

Wie oben besprochen ist diese Grösse (auch mathematisch betrachtet) die *Krümmung der Energie/Ladung-Kurve*.

Wie für die Elektronegativität soll man eine Beziehung zwischen absoluter Härte und den messbaren Parametern  $I$  und  $A$  herstellen. Dazu kann man wieder die  $E/q$ -Beziehung (Gl. 1) nutzen:

$$E = \alpha q + \beta q^2 \quad 2)$$

$$\frac{dE}{dq} = \alpha + 2 \beta q \quad 3)$$

$$\frac{d^2E}{dq^2} = 2 \beta \quad 11)$$

$$\beta = \frac{1}{2} \frac{d^2E}{dq^2} \quad 12)$$

Nach Gl. 12) bestimmt  $\beta$  die Krümmung der  $E/q$ -Kurve. Seine Bestimmung ist analog wie für  $\alpha$ .

Für  $q = +1$  gilt:

$$E = I = \alpha + \beta \quad 13)$$

Für  $q = -1$ :

$$E = -A = -\alpha + \beta \quad 14)$$

Die Addition von Gl. 13) und 14) ergibt:

$$I - A = 2 \beta \quad 15)$$

Die Krümmung der  $E/q$ -Kurve ( $\beta$ ) und somit die *absolute Härte*  $\eta$  ist:

$$\beta = \frac{I - A}{2} = \eta \quad 16)$$

#### 4.46 $I$ -, $A$ -, $\xi$ - und $\eta$ -Werte

Gleichungen 1) und 16) verknüpfen Ionisierungsenergie  $I$ , Elektronenaffinität  $A$ , Elektronegativität  $\chi$  und Härte  $\eta$ . Aus experimentellen  $I$ - und  $A$ -Werte kann man Elektronegativität  $\chi$  und Härte  $\eta$  berechnen (Abb. 4.19, nächste Seite).

Die Daten in Abb. 4.19 zeigen, dass das Ionisationspotenzial  $I$  wesentlich grösser ist als die Elektronenaffinität  $A$ . Deshalb werden die Zahlenwerte von *beiden* Elektronegativität  $\chi$  und Härte  $\eta$  massgebend von der Elektronegativität bestimmt. Aus demselben Grund verlaufen  $\eta$  und  $\chi$  etwa parallel zueinander. Somit kann man vereinfachend sagen, dass sehr elektronegative Atome hart sind (mehr darüber im nächsten Abschnitt).

Die Tabelle zeigt auch, dass Metallionen (Lewis-Säuren) eine grössere Streuung der Werte zeigen als Basen. Demzufolge sind diese Daten nützlicher für Kationen als für Anionen, deren  $\eta$ -Werte in einem viel kleineren Bereich gestreut sind. Es kommt hinzu, dass es nicht möglich ist, die Elektronenaffinität  $A$  (und somit  $\eta$ ) für Anionen zu bestimmen (weil vollständige Schalen kein weiteres Elektron aufnehmen können). Deshalb beziehen sich die  $\eta$ -Werte der anionischen Liganden auf die entsprechenden Radikale (z.B.  $\text{Cl}^\cdot$  anstatt  $\text{Cl}^-$ ).

Aus diesen Gründen sind quantitative  $\eta$ -Werte nur begrenzt nützlich. In den nächsten Abschnitten werden aber *qualitative* Überlegungen entwickelt, die allgemeine Bedeutung haben und somit breit und einfach angewendet können, um das HSAB-Verhalten von einem Liganden, einem Metall-Ion oder sogar von einem Komplex mit wenig Vorinformation einzuschätzen.

Abb. 4.19 Experimentelle I- und A-Daten und berechnete  $\chi$ - und  $\eta$ -Werte (eV)

	I	A	$\chi$	$\eta$
Al <sup>3+</sup>	119.99	28.45	74.22	45.77
Li <sup>1</sup>	75.64	5.39	40.52	35.12
Mg <sup>2+</sup>	80.14	15.04	47.59	32.55
Na <sup>+</sup>	47.29	5.14	26.21	21.08
Ca <sup>2+</sup>	50.91	11.87	31.39	19.52
Sr <sup>2+</sup>	43.6	11.03	27.3	16.3
K <sup>+</sup>	31.63	4.34	17.99	13.64
Zn <sup>2+</sup>	39.72	17.96	28.84	10.88
Hg <sup>2+</sup>	34.2	18.76	26.5	7.7
Ag <sup>+</sup>	21.49	7.58	14.53	6.96
Pd <sup>2+</sup>	32.93	19.43	26.18	6.75
Rh <sup>2+</sup>	31.06	18.08	24.57	6.49
Cu <sup>+</sup>	20.29	7.73	14.01	6.28
Sc <sup>2+</sup>	24.76	12.80	18.78	5.98
Ru <sup>2+</sup>	28.47	16.76	22.62	5.86
Au <sup>+</sup>	20.5	9.23	14.90	5.6
BF <sub>3</sub>	15.81	-3.5	6.2	9.7
H <sub>2</sub> O	12.6	-6.4	3.1	9.5
NH <sub>3</sub>	10.7	-5.6	2.6	8.2
PF <sub>3</sub>	12.3	-1.0	5.7	6.7
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	7.8	-4.8	1.5	6.3
PH <sub>3</sub>	10.0	-1.9	4.1	6.0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	8.6	-3.1	2.8	5.9
SO <sub>2</sub>	12.3	1.1	6.7	5.6
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	9.3	-1.2	4.1	5.3
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	9.3	-0.6	4.4	5.0
F <sup>-</sup>	17.42	3.40	10.41	7.01
OH <sup>-</sup>	13.17	1.83	7.50	5.67
CN <sup>-</sup>	14.02	3.82	8.92	5.10
Cl <sup>-</sup>	13.01	3.62	8.31	4.70
Br <sup>-</sup>	11.84	3.36	7.60	4.24
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	>10.1	2.30	>6.2	>3.9
I <sup>-</sup>	10.45	3.06	6.76	3.70

Werte aus R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 734.

#### 4.47 Absolute Härte und Polarisierbarkeit

Wie in 4.45 besprochen ist bei harten Teilchen die Krümmung der Energie/Ladung-Kurve grösser als bei weichen. Daraus folgt, dass die Tendenz harter Teilchen, Elektronen an sich zu ziehen (also ihre Elektronegativität) schneller mit zunehmender negativer Ladung abnimmt als für weiche Atome (Abb. 4.17). Umgekehrt ziehen sie Elektronen stärker an sich, wenn die positive Ladung zunimmt.

Man kann dasselbe Phänomen aus einer anderen Perspektive betrachten. Ein *hartes* Teilchen ist klein und wenig *polarisierbar*, eben weil es Elektronen stark anzieht. Somit kann man die *Härte* eines Teilchens als *Kehrwert seiner Polarisierbarkeit* ansehen.

In der Chemie ist die Polarisierbarkeit ein Begriff, der bildlich vorstellbar und somit einfach und allgemein anwendbar ist. Die Grösse von Atomen und Molekülen ist allgemein bekannt oder kann einfach geschätzt werden. Grosse Atome, Liganden und Moleküle sind *weich*, weil sie *polarisierbar* sind. Kleine Teilchen sind *hart*, weil sie kaum polarisierbar sind.

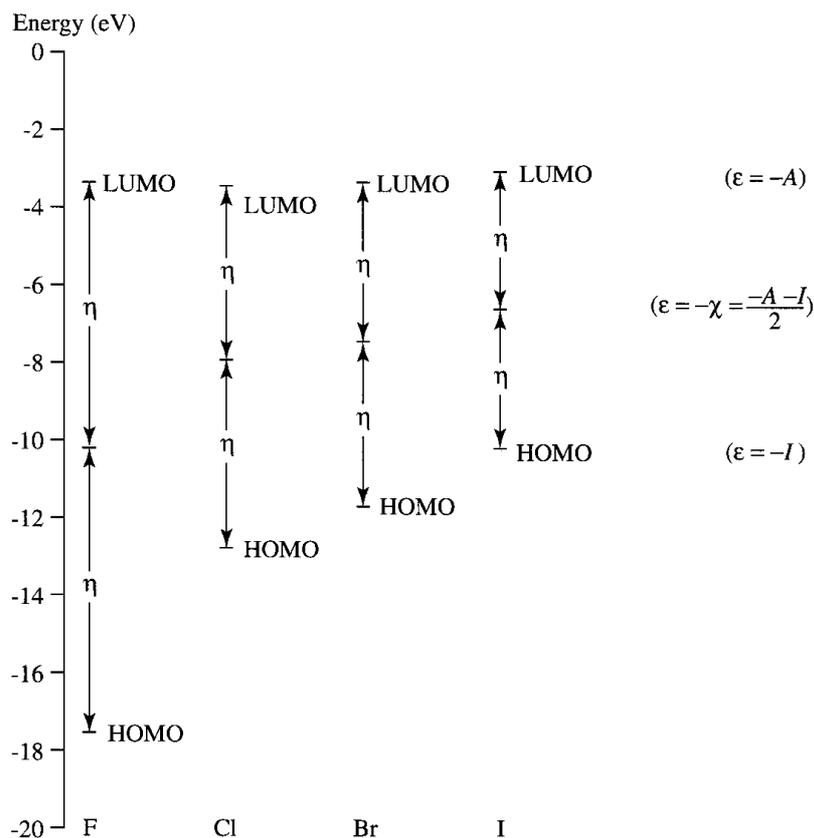
Die Definition der Härte als *Kehrwert der Polarisierbarkeit* eines Teilchens ist extrem einfach und deshalb sehr breit anwendbar. Dies ist sehr nützlich, wenn über ein bestimmtes chemische System

wenig bekannt ist. Es gibt aber auch eine raffiniertere Deutung der Härte, die eine Brücke zum MO-LCAO und zu einem dort gängigen Begriff aufbaut (siehe unten).

#### 4.48 Härte und HOMO-LUMO-Lücke

Man betrachte ein allgemeines *closed-shell*-Molekül (d.h. es liegen keine ungepaarten Elektronen vor). Passende Beispiele sind die  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  und  $I_2$ -Moleküle, deren MOs in Abb. 4.20 schematisch dargestellt sind. Alle Moleküle haben vollständig besetzte  $\sigma$ -,  $\pi$ - und  $\pi^*$ - Molekülorbitale. Das anti-bindende  $\sigma^*$ -Orbital ist unbesetzt und wirkt als LUMO.

Abb. 4.20 Schematische MO-LCAO-Darstellungen von  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  und  $I_2$ -Molekülen



Für *closed-shell* Moleküle (solche mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration) kann man eine Korrelation zwischen HOMO- und LUMO-Energien, Ionisationsenergie  $I$  und Elektronenaffinität  $A$  herstellen (Koopmans-Theorem). Um ein Elektron aus dem Molekül zu entfernen, muss man die Ionisierungsenergie  $I$  aufwenden. Diese ist die Energie, die nötig ist, das Elektron auf unendliche Distanz zu bringen, wo seine Energie gleich null ist (Abb. 4.20). Die Anfangsenergie des Elektrons ist die des HOMO, ein negativer Wert, weil das Elektron gebunden ist. Somit gilt:

$$E_{\text{HOMO}} = -I$$

Wenn das Molekül ein zusätzliches Elektron aufnimmt, landet dies ins LUMO, das *lowest unoccupied molecular orbital*. Dabei wird die Elektronenaffinität freigesetzt (man erinnere sich, dass dieser Wert definitionsgemäss positiv ist). Somit gilt:

$$E_{\text{LUMO}} = -A$$

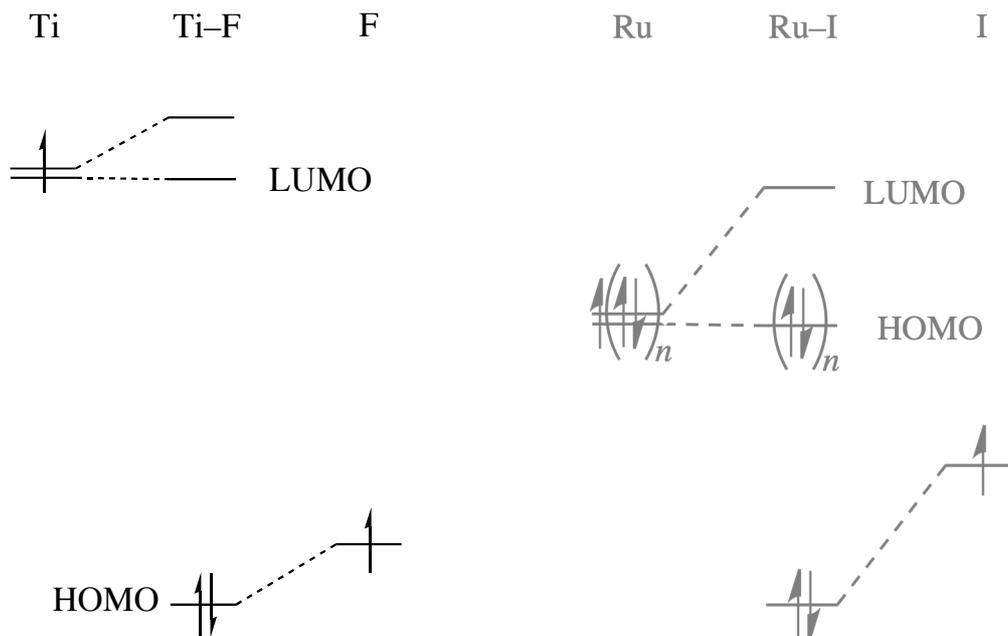
Da die absolute Härte  $\eta$  als

$$\eta = \frac{I - A}{2}$$

definiert ist, ist  $\eta$  gleich der Hälfte der HOMO/LUMO-Lücke.

Diese Erweiterung des HSAB-Prinzips ist sehr bedeutsam. Die Grösse der HOMO-LUMO-Lücke bestimmt die Stabilität und Reaktivität eines Moleküls und kann aus MO-LCAO-Argumenten relativ einfach geschätzt werden. In der Folge werden zwei typische Situationen schematisch besprochen.

Man betrachte einen Ti(IV)-Komplex ( $d^0$ ) mit Fluorid als Ligand. Titan liegt am Anfang der  $3d$ -Reihe und die Energien der  $d$ -Orbitale sind noch hoch (siehe Abb. 1.3). Hingegen ist Fluor sehr elektronegativer und die Energie des  $2p$ -Orbitals ist niedrig. Daraus folgt, dass die Energiedifferenz zwischen den interagierenden Orbitalen gross ist (siehe unten links). Somit hat die Ti-F-Bindung eine starke ionische Komponente: Das bindende  $\sigma$ -Orbital wirkt als HOMO des Komplexes und ist vorwiegend auf dem Fluorido-Liganden lokalisiert (das Fluor-Atom ist eher ein Fluorid-Ion):



Die  $t_{2g}$ -Orbitale des Titan-Ions in der  $d^0$ -Konfiguration sind unbesetzt und wirken als LUMO. Die grosse Elektronegativitätsdifferenz zwischen Ti und F bedingt, dass die HOMO-LUMO-Lücke sehr gross ist. (Im obigen vereinfachten Schema ist die  $\pi$ -Bindung vernachlässigt – sie würde aber das HOMO-LUMO-gap noch vergrössern.) Im Einklang mit dem harten Charakter sind  $\text{TiF}_4$  und seine oktaedrische Addukte mit neutralen Liganden sehr starke Lewis-Säuren.

Allgemein kann man sagen, dass in  $\text{TiF}_4$  zwei harte Ionen ( $\text{Ti(IV)}$  und  $\text{F}^-$ ) interagieren. Die Wechselwirkung hat eine starke ionische Komponente, weil beide Teilnehmer hart sind. Der resultierende Komplex ist ebenfalls hart und wird vorwiegend andere harte Moleküle binden (z.B. Ketone). Daraus entsteht die Oxophilie (d.h. die Affinität für Sauerstoff-Donoren) solcher Komplexe.

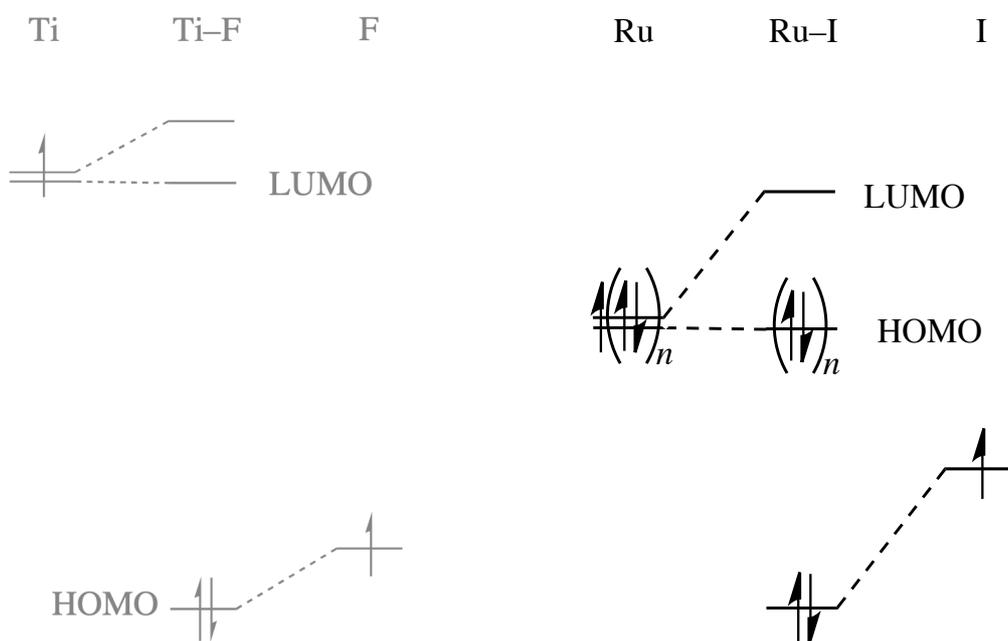
Man beachte, dass Titan und Fluor eine *stabile* Bindung bilden, obwohl die Energien der beteiligten Orbitale weit auseinander liegen – was zu einer sehr schwachen Kovalenz der Ti-F-Bindung führen sollte. Dazu soll man aber beachten, dass Titan in einem hohen Oxidationszustand ist, was gemäss Elektroneutralitätsprinzip die Kovalenz der Ti-F-Bindung erhöht. Man versteht hier die physikalische Grundlage des Elektroneutralitätsprinzip: Die Elektronegativität eines Atoms steigt mit seiner Ladung an, weswegen  $\text{Ti(IV)}$  viel elektronegativer ist als  $\text{Ti(0)}$ . Dies führt zu einem gewissen *Ausgleich* der Elektronegativitäten von Ti und F und erhöht somit die Kovalenz der Ti-F-Bindung.

Es kommt hinzu, dass die Coulombschen Wechselwirkungen der ionischen Bindungskomponente einen Beitrag zur Stabilität solcher Komplexe liefert. Diese ionischen Effekte werde von MO-LCAO nicht dargestellt. Wie man sieht, sind dies alle qualitative Argumente, die mit Vorsicht

anzuwenden sind, um falsche Schlussfolgerungen zu vermeiden. Klar ist es auf jeden Fall, dass die Wechselwirkung von Teilchen mit dem gleichen HSAB-Charakter (hier hart) günstig ist.

Am anderen Ende des Spektrums kann man einen Ruthenium(II)-Komplex betrachten, der Iodid-Liganden enthält (also eine  $\text{RuI}_2$ -Einheit ergänzt mit neutralen Liganden). Da beide Bindungspartner weich sind, wird die  $\text{Ru-I}$ -Bindung einen starken kovalenten Charakter haben. Zum gleichen Schluss kommt man über den Vergleich der Elektronegativitäten (siehe 4.46 für die Beziehung zwischen Härte und Elektronegativität).

Die Elektronegativität von Ruthenium ist grösser als die von Titan. Daher liegen die  $d$ -Orbitale des Rutheniums tiefer als die von Titan. Iodid ist viel weniger elektronegativ als Fluorid. Da die Energien der wechselwirkenden Orbitale näher beieinander liegen als in  $\text{TiF}_4$ , werden die  $\sigma$ -bindenden Orbitale stärker stabilisiert und die  $\sigma^*$ -Orbitale stärker destabilisiert – die  $\text{Ru-I}$ -Bindung ist kovalenter als  $\text{Ti-F}$ :



Man soll beachten, dass ein  $\text{Ru(II)}$ -Komplex die  $d^6$ -Konfiguration besitzt. Deshalb ist das HOMO ein  $t_{2g}$ -ähnliches Orbital (auch hier werden  $\pi$ -Effekte vernachlässigt). Es ist offensichtlich, dass die HOMO-LUMO-Lücke im  $\text{Ru(II)}$ -Komplex viel kleiner ist als im  $\text{Ti(IV)}$ .

Das Energieschema des hypothetischen Komplexes  $[\text{RuI}_2(\text{L})_4]$  zeigt, wie weiche Teilchen miteinander interagieren: Die Beteiligung der Metall- und Liganden-Orbitale an der  $\text{M-L}$ -Bindung ist paritetischer für  $\text{Ru-I}$  als für  $\text{Ti-F}$  (d.h. die  $\text{Ru-I}$ -Bindung ist weniger polar als die  $\text{Ti-F}$ -Bindung). Deshalb spielen für  $\text{RuI}_2$  die kovalenten Wechselwirkungen die grössere Rolle.

#### 4.49 Hard-Soft-Mismatch

Was passiert, wenn ein Bindungspartner *hart* ist und der andere *weich*? Die Grössen der Orbitale dieser Atome sind sehr unterschiedlich: Die Orbitale des harten Atoms sind klein (man denke an die Polarisierbarkeit) und interagieren schlecht mit den grossen, diffusen Orbitalen des weichen Atoms. Diese Kombination eignet sich weder für kovalente noch für ionische Wechselwirkungen. Man spricht von einem *hard/soft-mismatch*. Solche Atome werden keine besonders stabile Bindung bilden (dies heisst aber nicht, dass sie nicht gebildet wird!).

Deshalb binden weiche Metall-Ionen bevorzugt weiche Liganden. Aber auch harte Metall-Ionen und Liganden bilden stabile Bindungen, die einen gewissen kovalenten Charakter besitzen, wenn

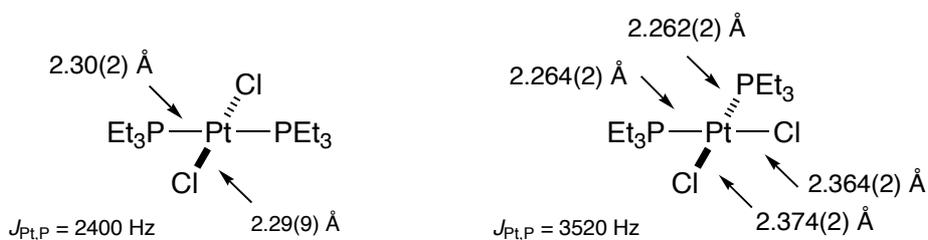
sie im hohen Oxidationszustand vorliegen, weil die Grössen der Orbitale aufeinander angepasst sind (siehe oben).

<i>Hard and Soft Bases</i>	<i>Borderline Bases</i>	<i>Soft Bases</i>
F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup> ROH, RO <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup> H <sub>2</sub> S, HS <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> RSH, RS <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> S SCN <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , RNC, CO S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> PR <sub>3</sub> , P(RO) <sub>3</sub> , AsR <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
<i>Hard Acids</i>	<i>Borderline Acids</i>	<i>Soft Acids</i>
H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub> , B(OR) <sub>3</sub> Al <sup>3+</sup> , Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlH <sub>3</sub> Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup>	B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> Rh <sup>3+</sup> , Ir <sup>3+</sup> , Ru <sup>3+</sup> , Os <sup>2+</sup>	BH <sub>3</sub> , Tl <sup>+</sup> , Tl(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , [Co(CN) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Pt <sup>4+</sup> Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> Metals with zero oxidation state Molecules with electron-poor π-systems (e.g., quinones)
Ions with oxidation states ≥ +4 HX (hydrogen-bonding molecules)		

#### 4.50 HSAB und σ-Donor-Eigenschaften eines Liganden

In 4.39 wurde der *trans*-Einfluss als Mass für die *σ-Donor-Eigenschaften* eines Liganden (d.h. seine Fähigkeit, eine starke kovalente Bindung zu bilden) vorgeschlagen. Jetzt ist es klar wieso: Orbitale eines Metall-Ions und eines Liganden können am effizientesten überlappen (und somit eine starke kovalente Bindung bilden), wenn sie ähnlich gross sind. Dies trifft zu, wenn Metall-Ion und Ligand ähnlichen HSAB-Charakter haben.

Zurück zu *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] als Beispiel: Phosphine besitzen einen grösseren *trans*-Einfluss als Chlorido. Das HSAB-Konzept erklärt wieso: Chlorid ist ein harter Ligand, während Pt(II) und PEt<sub>3</sub> weich sind und ihre Orbitale besser überlappen. In der *trans*-Cl-Pt-PEt<sub>3</sub>-Einheit gewinnt PEt<sub>3</sub> den Wettbewerb mit Chlorid für das Metall-Orbital: Die Pt-P-Bindung ist stärker als die Pt-Cl-Bindung:



Die *weich/weich*-Kombination führt typischerweise zu Komplexen mit dem Metall in niedrigen Oxidationszustand.

In der *hart/hart*-Kombination liegt das Metall typischerweise in einem hohem Oxidationszustand, damit die Elektronegativitäten der Bindungspartner ausgeglichen werden. Man könnte sagen: Die hohe Oxidationszahl "zwingt" den harten Liganden, der ein schlechter  $\sigma$ -Donor ist, Elektronen abzugeben!

#### 4.51 Zusammenfassung und Ausblick

Im diesem langen Kapitel wurden nicht nur Anwendungen des MO-LCAO-Ansatzes in der Koordinationschemie vorgestellt, sondern auch viele Brücke aufgeschlagen – und das Konzept der Kovalenz der koordinativen Bindung vertieft.

In der Diskussion der  $\sigma$ -Bindung wurde die Rolle der Symmetrie und der Gruppentheorie erläutert. Anders als in VB werden in MO-LCAO die Symmetrieeigenschaften der Liganden-Orbitale auf die des Metalls angepasst. Die daraus entstehenden Ligandengruppenorbitale (LGOs) werden mit den Metallorbitalen kombiniert. Die resultierenden bindenden Molekülorbitale sind vorwiegend auf den Liganden lokalisiert, während Metall-Orbitale am meisten zu den antibindenden MOs beitragen. Nach dem Aufbauprinzip werden die Elektronen in diese Orbitale verteilt.

Die Beschreibung der  $\pi$ -Bindung in den Komplexen der Übergangsmetalle ist der grösste Erfolg der MO-LCAO-Theorie. Anders als die  $\sigma$ -Bindung, die (fast) immer als dativ beschrieben wird, ist die  $\pi$ -Bindung entweder dativ (in  $\pi$ -Donoren wie z. B. Oxo) oder rückdativ (in sog.  $\pi$ -Akzeptoren).  $\pi$ -Akzeptoren stabilisieren Komplexe in low-spin-Konfigurationen und im niedrigen Oxidationszustand.  $\pi$ -Donoren bilden  $L \rightarrow M$ -dative  $\pi$ -Bindungen. Die daran involvierten Metallorbitale müssen unbesetzt sein, weil sie als  $\pi^*$ -Orbitale destabilisiert werden. Deshalb eignen sich  $\pi$ -Donoren für Komplexe mit niedriger Elektronenzahl, also in hohem Oxidationszustand.

Das MO-LCAO-Energieschema enthüllt die Bedeutung der Ligandenfeldaufspaltung des KFT-Ansatzes:  $\Delta_o$  ist die Energiedifferenz zwischen den Metallorbitalen mit  $\sigma$ - und  $\pi$ -Charakter.  $\pi$ -Akzeptoren und starke  $\sigma$ -Donoren vergrössern  $\Delta_o$ , schwache  $\sigma$ -Donoren und  $\pi$ -Donoren verkleinern es. Deshalb geben  $\Delta_o$ -Werte Auskunft über die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Eigenschaften eines Liganden.

Die  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften eines Liganden bestimmen die Kovalenz der M–L-Bindungen. Dort spielt aber auch das Metall eine gleich grosse Rolle. Der HSAB-Ansatz ermöglicht *qualitativ* auszusagen, ob ein bestimmter Ligand mit einem bestimmten Metall-Ion eine starke Bindung bildet.

Eine wichtige *Bemerkung*: In der Koordinationschemie spricht man von einem guten  $\sigma$ -Donor, wenn ein Ligand eine Bindung mit einem starken kovalenten Anteil zum Metall bindet. In der organischen Chemie versteht man aber eher einen guten Donor als eine starke Base. Dies kann verwirrend wirken, weil Basen im Prinzip auch als Liganden dienen. Man soll aber beachten, dass eine Base in der Regel unterschiedliche Affinität für ein Proton oder für einen Metall-Ion aufweist. Diese Differenz wird durch das HSAB-Modell erfasst.

In diesem Kapitel wurden nur ausgewählte, exemplarische Komplexstrukturen besprochen. Die Erweiterung auf andere wichtige Symmetrien findet man in den Übungen.

Als Ausblick aufs nächste Kapitel (Elektronenspektren der Übergangsmetall-Komplexe): Obwohl die MO-LCAO-Methode die beste verfügbare Beschreibung der koordinativen Bindung liefert, ist sie trotzdem ungenügend, um die Elektronenspektren dieser Komplexe zu erklären. Eine weitere Herausforderung steht bevor.

3.6.2021

## 5. Elektronenspektren

*Inhalt:* 1-Elektron-Beschreibung und Terme – Russel-Saunders-Kopplungsschema – Hund'sche Regeln – Russell-Saunders-Terme – Termenaufspaltung im schwachen oktaedrischen Feld ( $d^2$ ) – "Loch"-Formalismus – Auswahlregeln für Elektronenübergänge, Extinktionskoeffizienten – Tanabe-Sugano-Diagramme und Bestimmung von  $\Delta_o$  – Nephelauxetischer Effekt – Charge-Transfer-Banden – Tetragonale Abweichungen von der  $O_h$ -Symmetrie

### 5.1 Wieso sind die Elektronenspektren von Komplexen wichtig?

Aus der KFT ist bekannt, dass ein Komplex farbig ist, wenn die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand (GZ) und einem angeregten Zustand (AZ) in den sichtbaren Bereich fällt. Nur Photonen, deren Frequenz der Energiedifferenz zwischen GZ zum AZ entspricht, werden absorbiert und verursachen den Elektronenübergang. Die Farbe des Komplexes ist die Komplementärfarbe des Photons.

Um die Farbe der Übergangsmetall-Komplexe zu erklären, haben Physiker die Kristallfeldtheorie entwickelt. Deshalb sind KFT und Studie der Elektronenspektren der Übergangsmetall-Komplexe untrennbar. Im Kapitel 3 wurde erwähnt, dass die Ligandenfeldaufspaltung in oktaedrischen Komplexen ( $\Delta_o$ ) aus deren Elektronenspektren gemessen oder berechnet werden kann.

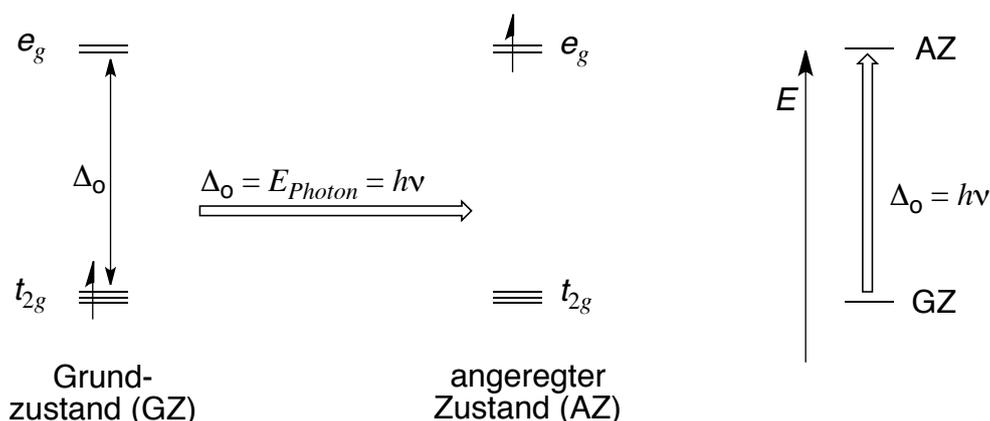
Die Bestimmung des  $\Delta_o$ -Wertes hat weitreichendere Implikationen als die Farbe der Komplexe: Aus der Diskussion der MO-LCAO-Theorie (Kapitel 4) ist bekannt, dass  $\Delta_o$  die Energiedifferenz zwischen Metallorbitalen mit  $\sigma$ - und  $\pi$ -Charakter darstellt. Deshalb liefern  $\Delta_o$ -Werte Einsicht in die  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Donor/Akzeptor-Eigenschaften der Liganden. In diesem Kapitel wird es (unter anderem) gezeigt, wie  $\Delta_o$  aus Elektronenspektren bestimmt wird.

### 5.2 Elektronenspektren von $d^1$ -Komplexen

Beide KFT (Kap. 3) und MO-LCAO verwenden Orbitale, um die Energie von Komplexen zu beschreiben. Orbitale sind aber Ein-Elektron-Funktionen, sie beschreiben also den Zustand eines Atoms, das ein einzelnes Elektron besitzt. Deshalb kann die Wechselwirkung zwischen den Elektronen in einem Atom mit mehreren Elektronen nicht dargestellt werden.

Die einzigen Komplexe, deren Energiezustände durch Orbitale genau beschrieben werden, sind  $d^1$ -Komplexe, die ein einziges Valenzelektron besitzen (die Rumpfelektronen in gefüllten Schalen interagieren nicht mit den Valenzelektronen). Das Elektronenspektrum von  $d^1$ -Komplexen wurde in 3.4 besprochen und wird hier rekapituliert.

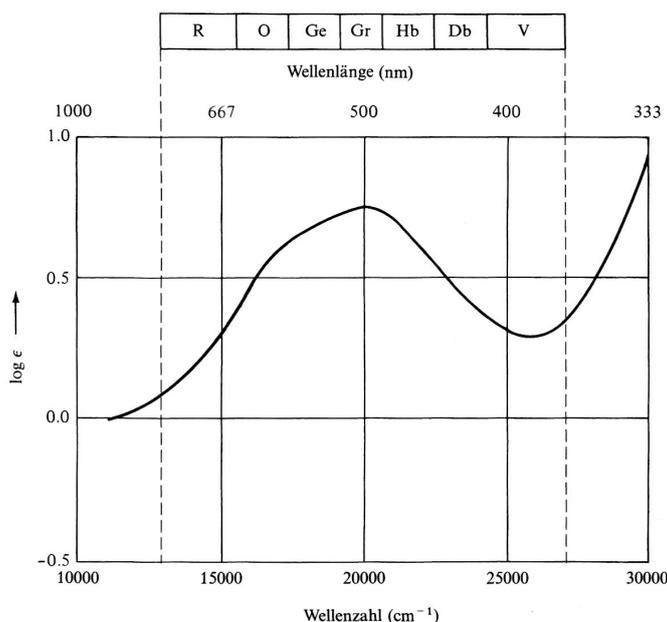
In der KFT kann ein elektronischer Übergang in einem  $d^1$ -Komplex folgendermassen dargestellt werden:



Der Grundzustand (GZ) eines d<sup>1</sup>-Komplexes, z.B. [Ti(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, hat die t<sub>2g</sub><sup>1</sup>e<sub>g</sub><sup>0</sup>-Konfiguration. Wenn ein Photon der passenden Energie absorbiert wird, wechselt das Metallion in die t<sub>2g</sub><sup>0</sup>e<sub>g</sub><sup>1</sup>-Konfiguration des einzigen angeregten Zustandes (AZ). Oben links sind KFT-Energie-Schemata mit den individuellen Energien der t<sub>2g</sub>- und e<sub>g</sub>-Orbitale für beide GZ und AZ skizziert (mit Angabe der Elektronenkonfiguration).

Es ist aber auch möglich, die Gesamtenergien von GZ und AZ darzustellen (oben rechts). In einem solchen Schema erscheint der Übergang zwischen dem tief liegenden Grundzustand und dem energiereichen angeregten Zustand.

Wie im Kap. 3 erwähnt besteht das Elektronenspektrum von [Ti(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> aus einer breiten Bande mit einer Schulter:



Schulter und Breite der Bande werden in Abschnitten 6.4 bzw. 6.5 besprochen. Wichtig für die obige Diskussion ist, dass *nur eine Bande* vorhanden ist. Diese Bande entspricht dem t<sub>2g</sub><sup>1</sup>e<sub>g</sub><sup>0</sup> → t<sub>2g</sub><sup>0</sup>e<sub>g</sub><sup>1</sup>-Übergang. Somit geben d<sup>1</sup>-Komplexe eine einzige Bande im UV-VIS-Spektrum, in Einklang mit KFT und MO-LCAO. Aber schon für d<sup>2</sup>-Komplexe ist die Situation komplizierter ...

### 5.3 d<sup>2</sup>-Konfiguration: Orbitale

Die Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen den Elektronen führt zu einem Fehler in der Bestimmung der Energie des Grundzustandes. Aber für die angeregten Zustände ist das Problem noch gravierender: Durch die Wechselwirkung zwischen Elektronen entstehen mehr angeregte Zustände, als ein KFT- oder MO-LCAO-Schema beschreiben kann. Dies verunmöglicht sogar eine *qualitative* Deutung der Elektronenspektren. Deshalb ist eine genauere Beschreibung der Interaktion zwischen Elektronen (Elektronenkorrelation) unumgänglich.

In der Quantenmechanik wird die Elektronenkorrelation durch die Kopplung der Momente der verschiedenen Elektronen dargestellt. Die Kopplung erfolgt verschiedentlich je nach Typ des Metall-Ions. Nach dem sog. *Russell-Saunders-Kopplungsschema* (siehe 5.5) werden für 3d-Metalle alle Bahn-Momente der individuellen Elektronen miteinander kombiniert. Analog werden die Spin-Momente in allen möglichen Kombinationen gekoppelt.

Aus der Russell-Saunders-Kopplung der Bahn- und Spin-Momente aller vorhandener Elektronen entstehen Zustände (sog. Terme) fürs Metall-Ion, die die Wechselwirkung zwischen den Elektronen berücksichtigt. Analog zu Orbitalen, spalten die Zustände eines Übergangsmetall-Ions in einem oktaedrischen Kristallfeld auf. Zwischen den entstandenen Zuständen sind Übergänge möglich, deren Energie im UV-VIS-Bereich liegt.

In der Folge wird die  $d^2$ -Elektronenkonfiguration als Beispiel besprochen: In einem  $d^2$ -Ion sind zwei  $d$ -Orbitale einzeln besetzt.

Chemiker denken mit Orbitalen, vergessen aber häufig, was diese physikalisch bedeuten. So zum Beispiel: Ein  $s$ -Orbital ist der Zustand eines Atoms mit einem einzigen Elektron mit einem Bahndrehimpuls gleich null. Der Bahndrehimpuls wird durch die  $l$ -Quantenzahl dargestellt. Also,  $s$ -Orbital bedeutet  $l = 0$  für das entsprechende Elektron,  $p$ -,  $d$ - und  $f$ -Elektronen besitzen jeweils  $l = 1, 2$  und  $3$ .

In einem freien (= nicht koordinierten)  $d^2$ -Ion sind zwei Elektronen –  $e^-(1)$  und  $e^-(2)$  – mit  $l = 2$  vorhanden. Die Energieniveaus von diesen Elektronen kann man durch Quantenzahlen oder graphisch darstellen. Es fällt sofort auf, dass die zwei Elektronen in verschiedenen Arten kombiniert ("gekoppelt") werden können. Man betrachte Zustände **A** und **B**:

$$\begin{array}{ll} \mathbf{A}: & e^-(1): n = 3, l = 2, m_l = +2, m_s = +1/2 \\ & e^-(2): n = 3, l = 2, m_l = +1, m_s = +1/2 \\ \mathbf{B}: & e^-(1): n = 3, l = 2, m_l = +2, m_s = +1/2 \\ & e^-(2): n = 3, l = 2, m_l = +1, m_s = -1/2 \end{array}$$



In beiden **A** und **B** besitzen die zwei Elektronen die gleichen  $m_l$ -Werte (+2 und +1). Zustand **A** ist aber ein *Triplet*, weil die Elektronen parallele Spins besitzen. Im Zustand **B** sind die Spins der Elektronen antiparallel (*Singulett*). Gemäss KFT scheinen beide Zustände die gleiche Energie zu besitzen, weil die  $d$ -Orbitale eines freien Ions entartet sind. Dies trifft aber nicht zu: Der Zustand mit parallelen Spins (Triplet) ist stabiler. Der Grund dafür ist die Austauschenergie. Diese gibt es nur für Systeme mit parallelen Spins, die dadurch stabilisiert werden.

Die Austauschenergie ist ein quantenmechanisches Phänomen, kann aber klassisch physikalisch durch die dynamische Verteilung der Elektronen im Atom veranschaulicht werden (siehe 3.8). Elektronen mit den gleichen Spins weichen sich gegenseitig aus. Daraus folgt, dass sie sich gegenseitig weniger effizient vom Kern abschirmen als im Singulett-Zustand, in dem ihre gegenseitige Abstoßung kleiner ist. Die gegenseitige Beeinflussung der Elektronen in ihrer Bewegung nennt man *Elektronenkorrelation*.

Aufgrund der Elektronenkorrelation sind die Zustände **A** und **B** nicht gleich und besitzen demzufolge unterschiedliche Energien. Diese Tatsache kann durch Orbitale (Ein-Elektron-Beschreibung) nicht dargestellt werden!

*Wenn man Atomzustände mittels Orbitalen beschreibt, blendet man immer die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen aus, weil Orbitale sich auf Atome mit nur einem Elektron beziehen.*

Die alternative Beschreibung verwendet sog. "Terme". In einem Term werden die Zustände der einzelnen Elektronen kombiniert und gesamthaft (= fürs ganze Atom/Ion) erfasst. Vor der Ermittlung der Terme für die  $d^2$ -Konfiguration wird ein einfacheres Beispiel ( $p^2$ ) vollständig besprochen. Aber noch davor: Woher kommt der Begriff "Term"?

#### 5.4 Wieso nennt man atomare Energiezustände Terme?

Das Wort "Term" stammt aus der Deutung des Atomspektrums des Wasserstoffatoms. Die Energie einer Spektrallinie und damit eines Elektronübergangs (zwischen stationären Zuständen) ist durch die Rydberg-Gleichung gegeben. Die Gleichung besteht aus zwei *Termen*:

$$\nu [\text{cm}^{-1}] = 109737 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{mit } n_2 > n_1 \quad 1)$$

Der erste Term enthält  $n_1$  und beschreibt den Grundzustand (für Wasserstoff ist  $n_1 = 1$ ). Seine Energie  $E$  ist proportional zu  $-1/n_1^2$  (Gl. 2):

$$E_1 \propto -\frac{1}{n_1^2} \quad 2)$$

Der Term mit  $n_2$  beschreibt einen angeregten Zustand. Somit gilt  $n_2 > n_1$ . Der Übergang bringt das Atom vom Grundzustand 1 zum angeregten Zustand 2. Die Beziehung zwischen  $n_i$  und der Energie in Gl. 2) zeigt, dass Gl. 1) die Differenz der beiden Termen die Energiedifferenz zwischen Grund- und dem durch  $n_2$  bestimmten angeregten Zustand ausdrückt. Mit dem Begriff *Term* charakterisieren die Spektroskopiker die am Elektronenübergang beteiligten Zustände.

### 5.5 Die $p^2$ -Konfiguration

Das kanonische Beispiel für die systematische Ermittlung der Terme für leichte Atome (und  $3d$ -Ionen) mit dem Russel-Saunders-Kopplungsschema ist das Kohlenstoffatom. Seine Elektronenkonfiguration ist  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Abgeschlossene (= vollständig gefüllte) Schalen und Unterschalen leisten keinen Beitrag zu den Bahn- und Spin-Momenten, weil insgesamt  $L = 0$  und  $S = 0$ . Somit ist für das C-Atom nur die  $2p$ -Unterschale massgebend.

Allgemein (für  $n$  Elektronen) addieren sich die Bahn- ( $l$ ) und Spin-Momente ( $s$ ) aller Elektronen. Der Gesamtbahndrehimpuls  $L$  ist:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$$

$L$  bestimmt die möglichen Werte von der  $z$ -Komponente des Gesamtbahndrehimpulses  $M_L$ :

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, 0, \dots, -L$$

Die Zahl der möglichen Werte von  $M_L$  beträgt  $2L + 1$ .  $M_L$  ergibt sich auch als:

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + \dots + m_{l_n}$$

Für die Spin-Quantenzahl gilt:

$$S = \sum_i s_i$$

Für einen gegebenen Wert von  $S$  gibt es  $2S + 1$  Spin-Zustände, die durch  $M_S$  charakterisiert sind:

$$M_S = S, S - 1, S - 2, \dots, -S$$

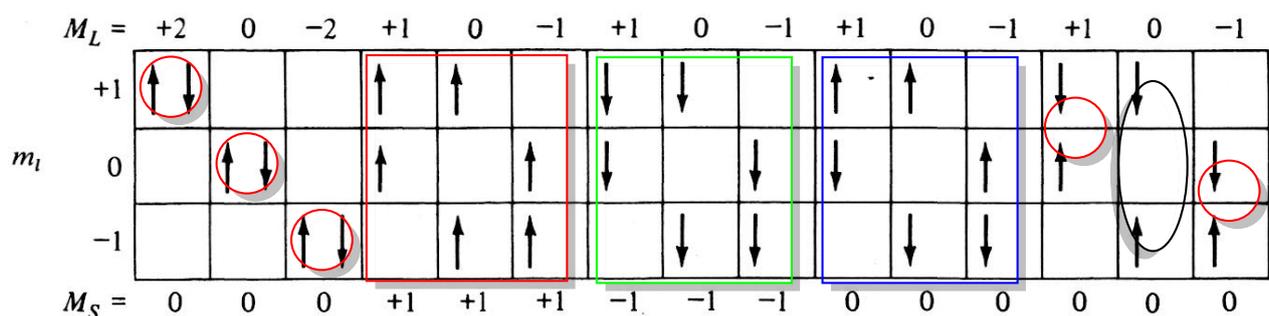
oder

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + \dots + m_{s_n}$$

Für die  $p^2$ -Konfiguration des Kohlenstoffatoms gilt  $L = 2$  und  $S = 1$ . Somit variiert  $M_L$  zwischen  $+2$  und  $-2$ , weil für jedes Elektron  $m_l$ -Werte zwischen  $+1$  und  $-1$  möglich sind. Die Gesamtspin-Projektion  $M_S$  variiert zwischen  $+1$  und  $-1$  (für beide Elektronen sind  $m_s$ -Werte zwischen  $+1/2$  und  $-1/2$  möglich).

Die möglichen Elektronenkonfigurationen werden *Mikrozustände* genannt und sind schematisch in Abb. 5.1 dargestellt.

Abb. 5.1 Mikrozustände der  $p^2$ -Konfiguration



Elektronen müssen *unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips* kombiniert werden. Deshalb erreichen Singulett-Zustände ( $S = 0$ , eingekreist) höhere  $M_L$ -Werte ( $M_L = \pm 2$ ) als Triplettzustände ( $S = 1, M_L = \pm 1$ , viereckig eingerahmt). Die Einschränkung durch das *Pauli-Prinzip* für zwei  $p$ -Elektronen kann man auch folgendermassen darstellen:



Die möglichen Elektronenkonfigurationen können nach ihrem  $M_L$ - und  $M_S$ -Wert tabellarisch erfasst werden. Unten links sind alle Zustände dargestellt (die Kodierung ist wie in Abb. 5.1):

$M_S \backslash M_L$	+1	0	-1
-2		⊗	
-1	⊗	⊗ ⊗	⊗
0	⊗	⊗ ⊗ ⊗	⊗
+1	⊗	⊗ ⊗	⊗
+2		⊗	

$M_S \backslash M_L$	+1	0	-1
-2			
-1	×	×	×
0	×	×	×
+1	×	×	×
+2			

Die Tabelle rechts fasst die Mikrozustände mit  $L = 1$  und  $S = 1$  zusammen: Diese neun Zustände besitzen  $M_L$ -Werte im Bereich  $-1, 0$  und  $+$  und  $M_S$ -Werte zwischen  $-1, 0, +1$ . Deshalb stammen sie alle aus einem Term mit  $L = 1$  und  $S = 1$ . Links rot eingerahmt sind Mikrozustände mit beiden Spins *up* ( $M_S = +1$ ), grün die mit beiden Spins *down* ( $M_S = -1$ ). In Blau sind die Mikrozustände mit  $M_S = 0$ , die auch dem Spin-Triplett angehören. Einen Term mit  $L = 1$  und  $S = 1$  nennt man  ${}^3P$ . Der Symbol  $P$  ist in Anlehnung an  $p$ -Orbitale ( $l = 1$ ), die hochgestellte "3" steht für die Spin-Multiplizität. " ${}^3P$ " spricht man "Triplett  $P$ " aus.

Die Tabelle links enthält zusätzliche sechs Mikrozustände mit  $M_S = 0$ , die daher Teil von Singulett-Termen sein müssen.

Fünf davon (rot) besitzen  $M_L$ -Werte zwischen  $+2$  und  $-2$  ( $+2, +1, 0, -1, -2$ ) und stammen daher aus einem Term mit  $L = 2$  und  $S = 0$ . Die Bahnquantenzahl  $L$  ist 2 wie in einem  $d$ -Orbital ( $l = 2$ ). Deshalb nennt man den Term  ${}^1D$ . Die hochgestellte "1" zeigt, dass der Term ein Spin-Singulett ist (die zwei Elektronen haben antiparallele Spins).

Der letzte Mikrozustand noch übrig hat  $M_L = 0$  und  $M_S = 0$  (schwarz, elliptisch) und muss daher aus einem Term mit  $L = 0$  und  $S = 0$  stammen, also  ${}^1S$  gemäss der Konvention.

Insgesamt generiert die Kopplung von zwei  $p$ -Elektronen drei Terme mit den folgenden  $L$ - und  $S$ -Werten:

${}^3P$	$L = 1$	$S = 1$
${}^1D$	$L = 2$	$S = 0$
${}^1S$	$L = 0$	$S = 0$

In der Russell-Saunders-Kopplung werden alle Bahn-Momente  $l_i$  der individuellen Elektronen miteinander kombiniert. Dasselbe gilt für die individuellen Spin-Momente  $s_i$ . Mit dieser Prozedur wurden die obigen Terme ermittelt, deren Energien in Abb. 5.2 gezeigt sind. Zuvor soll man die Interaktion von Gesamtdrehimpuls und Elektronenspin in einem Term besprechen.

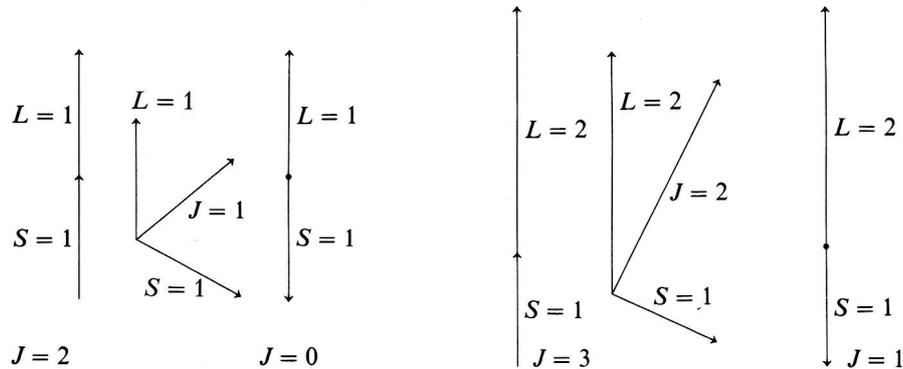
Für ein einziges Elektron ist der Gesamtdrehimpuls die Vektorsumme aus dem Bahndrehimpuls und dem Elektronenspin:

$$j = l + s$$

Wie bei einem einzigen Elektron treten auch in einem Atom Bahnmoment  $L$  und Spinmoment  $S$  in Wechselwirkung und ergeben die neue Quantenzahl  $J$ :

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots |L - S|$$

Das Zustandekommen der  $J$ -Werte lässt sich aus der Darstellung der beteiligten Vektoren ersehen:



Deshalb nennt man das Russel-Saunders-Kopplungsschema auch  $LS$ -Kopplungsschema. Für schwere Atome wie  $4d$ - und  $5d$ -Metalle, die eine starke Spin-Bahn-Kopplung geben, verwendet man eine alternative Methode, das  $jj$ -Kopplungsschema, in dem die  $l_i$ - und  $s_i$ -Werte für jedes einzelne Elektron in  $j_i$ -Werte kombiniert werden, die dann zu einem Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl addiert werden:

$$j_1 + j_2 + \dots + j_n = J$$

Dies wird hier nicht weiter besprochen, weil die obige Diskussion sich auf leichte  $3d$ -Metalle beschränkt.

Somit zurück zur  $p^2$ -Konfiguration: Hier ist die Spin-Bahn-Kopplung nur für den  $^3P$ -Term relevant, weil die anderen Terme Spin-Singulett sind ( $S = 0$ ). Die  $J$ -Quantenzahlen für  $^3P$  ergeben sich aus  $L = 1$  und  $S = 1$  zu  $J = 2, 1$  und  $0$ . Die entsprechenden Terme nennt man  $^3P_2, ^3P_1$  und  $^3P_0$ .

Der nächste Schritt ist die Bestimmung der Energien der Terme. Experimentelle Werte erhält man aus spektroskopischen Daten. Qualitative Informationen, die für die folgende Diskussion hilfreich sind, liefern die Hund'schen Regeln.

## 5.5 Hund'sche Regeln

Die Hund'schen Regeln sind Faustregeln zur Bestimmung der *Grundzustandes* eines Ions.

### 1. Grösstmögliche Spin-Multiplizität

Der Zustand mit dem grössten Wert für  $S$  besitzt die geringste Energie ( $\rightarrow$  Grundterm)

### 2. Grösstmöglicher $L$ -Wert

Der Zustand mit dem grösseren  $L$ -Wert ist der energieärmere (bei gleicher Spin-Multiplizität).

### 3. $J$ -Wert

Bei *weniger* als halb gefüllten Unterschalen ist der Term mit dem *kleineren*  $J$ -Wert stabiler.

Bei *mehr* als halb gefüllten Unterschalen ist der Term mit dem *grösseren*  $J$ -Wert der energieärmere.

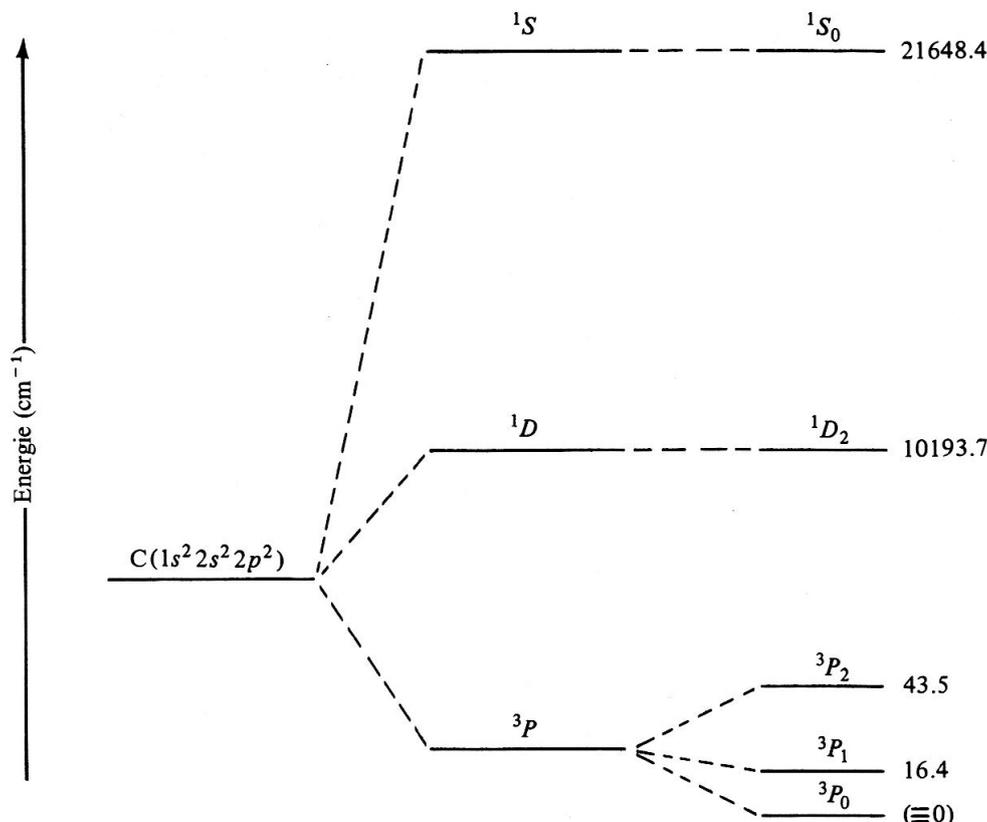
*Anmerkung:* Die erste Regel folgt aus der Tatsache, dass das Ion mit der grössten Spin-Multiplizität die grösste Austauschenergie besitzt.

## 5.6 Term-aufspaltung für das Kohlenstoffatom

Die Term-aufspaltung für den Grundzustand ( $1s^2 2s^2 2p^2$ -Konfiguration) des Kohlenstoffatoms ist in Abb. 5.2 dargestellt (die Energien sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben). Die Aufspaltung zu den Termen  $^3P, ^1D$  und  $^1S$  ist eine Folge interelektronischer Abstossung, die weitere Aufspaltung des Terms  $^3P$  zu

Termen mit  $J$ -Werten von 0, 1 und 2 eine Folge der  $LS$ -Kopplung (Spin-Bahn-Kopplung). Diese Aufspaltung ist in einem vergrösserten Massstab dargestellt.

Abb. 5.2 Term-aufspaltung fürs Kohlenstoffatom



Zusammenfassend kann man sagen, dass die Wechselwirkung ("Abstossung") zwischen den Elektronen quantenmechanisch durch eine "Kopplung" zwischen vektoriellen Grössen dargestellt wird. Im Falle der Russell-Saunders-Kopplung werden die individuellen Bahndrehimpulse der einzelnen Elektronen miteinander kombiniert. Daraus resultieren Zustände mit unterschiedlichen  $L$ -Werten. Dasselbe gilt für die Spin-Momente. Danach werden die  $L$ - und  $S$ -Momente zu Zuständen mit unterschiedlichen  $J$ -Werten kombiniert. Die  $L$ - und v.a.  $S$ -Werte bestimmen die Energien der Terme massgeblich.  $J$ -Werte sorgen für eine Feinstruktur, die für Übergangsmetall-Komplexe keine Rolle spielt (die Banden in den Spektren von Komplexen sind zu breit, um diese Feinstruktur erkennen zu lassen, siehe 6.5).

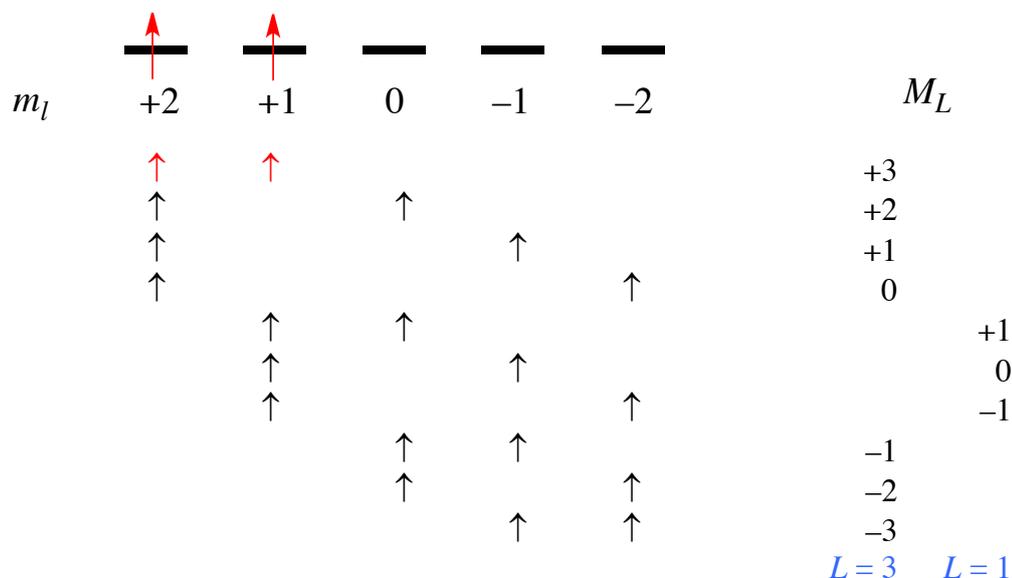
Das Kopplungskonzept wird in der Quantenmechanik überall verwendet, wo es um Wechselwirkungen zwischen Teilchen geht. Man denke an die Spin-Spin-Kopplung in der NMR-Spektroskopie, die die Wechselwirkung zwischen den Spin-Momenten von zwei Kernen beschreibt.

In der Folge wird die Diskussion auf Komplexe der Übergangsmetalle erweitert. Das einfachste System ist die  $d^2$ -Konfiguration.

### 5.7 $d^2$ -Konfiguration: Terme

Man wird später erkennen, dass der Grundzustand die Art und Zahl der zugelassenen Elektronenübergänge massgeblich prägt. Deshalb ist die Ermittlung des Grundzustandes des freien Ions der wichtigste Schritt der Bestimmung der Terme.

Zwei Elektronen können entweder Triplett- oder Singulett-Zustände geben. Aus der ersten Hund-schen Regel weiss man, dass der Grundzustand die höchste Spin-Multiplizität besitzt, wird also ein Triplett sein. Deshalb schränkt man die obige Diskussion auf Spin-Triplett-Zustände ( $S = 1$ ) vom freien  $d^2$ -Ion. Diese kann man schematisch darstellen:



Aus der Russell-Saunders-Kopplung entstehen zwei Terme mit  $L = 3$  oder  $1$  (beide haben  $S = 1$ ):



Der Term mit  $L = 3$  und  $S = 1$  ist  ${}^3F$  in Anlehnung an die  $f$ -Orbitale, die Ein-Elektron-Funktionen mit  $l = 3$  sind. Analog zur  $d^2$  kann man die Terme für eine beliebige Konfiguration ermitteln (Abb. 5.3) (mehr dazu später).

Abb. 5.3 Russell-Saunders-Terme für verschiedene Elektronenkonfigurationen

	Äquivalente Elektronen
$s^2, p^6$ und $d^{10}$	${}^1S$
$p$ und $p^5$	${}^2P$
$p^2$ und $p^4$	${}^3P, {}^1D, {}^1S$
$p^3$	${}^4S, {}^2D, {}^2P$
$d$ und $d^9$	${}^2D$
$d^2$ und $d^8$	${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$
$d^3$ und $d^7$	${}^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2D, {}^2D, {}^2P$
$d^4$ und $d^6$	${}^5D, {}^3H, {}^3G, {}^3F, {}^3F, {}^3D, {}^3P, {}^3P, {}^1I, {}^1G, {}^1G, {}^1F, {}^1D, {}^1D, {}^1S, {}^1S$
$d^5$	${}^6S, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, {}^2G, {}^2G, {}^2F, {}^2F, {}^2D, {}^2D, {}^2D, {}^2P, {}^2S$
	Nicht äquivalente Elektronen
$ss$	${}^3S, {}^1S$
$sp$	${}^3P, {}^1P$
$sd$	${}^3D, {}^1D$
$pp$	${}^3D, {}^1D, {}^3P, {}^1P, {}^3S, {}^1S$
$pd$	${}^3F, {}^1F, {}^3D, {}^1D, {}^3P, {}^1P$
$dd$	${}^3G, {}^1G, {}^3F, {}^1F, {}^3D, {}^1D, {}^3P, {}^1P, {}^3S, {}^1S$
$sss$	${}^4S, {}^2S, {}^2S$
$ssp$	${}^4P, {}^2P, {}^2P$
$ppp$	${}^4D, {}^2D, {}^2D, {}^4P, {}^2P, {}^2P, {}^2P, {}^4S, {}^2S, {}^2S$
$spd$	${}^4F, {}^2F, {}^2F, {}^4D, {}^2D, {}^2D, {}^4P, {}^2P, {}^2P$

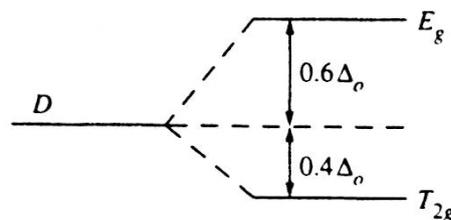
## 5.8 Aufspaltung der Terme im schwachen oktaedrischen Ligandenfeld

Wenn ein Übergangsmetall-Ion in ein oktaedrisches Ligandenfeld gebracht wird, spalten die Terme auf. Diese Prozedur wurde im Kap. 3 eingeführt, anstatt Terme wurde aber die Ein-Elektron-Beschreibung durch Orbitale gewählt. Dabei wurden die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen vollständig vernachlässigt. Dieses Vorgehen ist anschaulicher und für viele Anwendungen durchaus ausreichend.

Die rigorose Anwendung der KFT verwendet aber Terme anstatt Orbitale. Das genaue Vorgehen wird in der Folge qualitativ besprochen für Komplexe mit *kleinen Kristallfeldaufspaltungen* (Schwachfeldliganden, 3d-Metalle) und *hoher Symmetrie*. In diesem Fall werden zuerst der Grundzustand und die angeregten Zustände des freien Ions (Terme) ermittelt. Auf diese Zustände lässt man das Kristallfeld als Störung wirken.

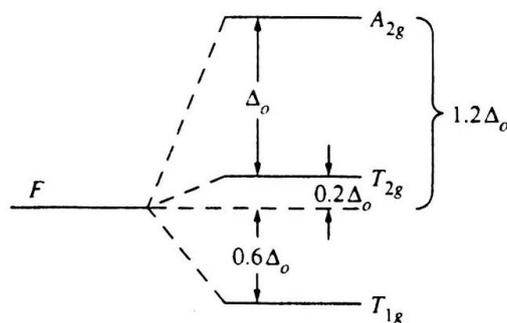
Im Kap. 3 hat man besprochen, was mit den Energien von  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Orbitale in einem oktaedrischen Feld passiert. Die Wellenfunktionen für die Terme  $S$ ,  $P$ ,  $D$ ,  $F$ ,  $G$ , usw. haben die gleiche Symmetrie wie die Wellenfunktionen der entsprechenden Orbitale  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $g$ , usw. Das bedeutet, dass ein  $D$ -Term in einem Oktaederfeld in einen  $T_{2g}$ - und in einen  $E_g$ -Term aufspaltet. Dies ist analog zur Aufspaltung der  $d$ -Orbitale in einem oktaedrischen Feld wie im Kap. 3 besprochen:

Abb. 5.4 Aufspaltung eines  $D$ -Terms in einem oktaedrischen Feld



Der Grundterm der  $d^2$ -Konfiguration ist ein  $F$ -Term. Wie spaltet er im oktaedrischen Feld auf? Aus Abb. 5.4 entnimmt man, dass ein  $F$ -Term in  $T_{1g}$ -,  $T_{2g}$ - und  $A_{2g}$ -Terme aufspaltet. Als Ligandenfeldaufspaltungsparameter dient weiterhin  $\Delta_o$ :

Abb. 5.5 Aufspaltung eines  $F$ -Terms in einem oktaedrischen Feld



Wie schon in der KFT besprochen, sind die Energien der Terme in einem schwachen Oktaederfeld so aufgespalten, dass die mittlere Energie (Energieschwerpunkt) gleich der des ursprünglichen Terms des freien Ions in einem kugelsymmetrischen Feld ist.

Die Summe der Entartungen der einzelnen Komponenten ist gleich dem Entartungsgrad des Terms des freien Ions. Für den  $F$ -Term gilt z. B.  $3 + 3 + 1 = 7$ . Die gesamte Entartung wird also erhalten. Die Spinnmultiplizität jeder Komponente ist die gleiche wie die des ursprünglichen Terms, da der Spinzustand nicht von der Symmetrie des äusseren Feldes abhängt.

Die Herleitung der Aufspaltung von Termen mit  $L > 2$  ist ausserhalb des Umfangs dieser Vorlesung. Deshalb werden in der Folge nur die Resultate vorgestellt, die für die weitere Diskussion relevant sind. Die Aufspaltungen der Terme  $S$  bis  $I$  im Oktaederfeld sind in Abb. 5.6 angegeben. In 5.15 werden Hilfsmittel (Tanabe-Sugano-Diagramme) zur Deutung der Elektronenspektren eingeführt. Dadurch erübrigt sich eine systematische Herleitung.

Für alle Elektronenkonfigurationen werden die Energien der Terme qualitativ durch sog. *Korrelationsdiagramme* beschrieben (siehe 5.10). Eine quantitative Beschreibung geben sog. *Tanabe-Sugano-Diagramme* (siehe 5.15)

## 5.9 Termenaufspaltung und Feldstärke

Es wurde oben angenommen, dass die Ligandenfeld-Aufspaltungen kleiner sind als die Aufspaltung zwischen den Termen des freien Ions. Dies trifft zwar für Komplexe der 3d-Metalle mit Schwachfeldliganden zu, hat aber keine allgemeine Gültigkeit, wie in der Folge besprochen.

Die Auswirkung des Kristallfeldes auf die Terme wird je nach *Feldstärke der Liganden* und *Symmetrie* mit unterschiedlichen Methoden berechnet:

*Fall 1*) – Kristallfeldaufspaltungen kleiner als Elektronenkorrelation (schwaches Feld, 3d-Metalle)  
– Die Symmetrie des Komplexes ist hoch

Hier werden zuerst Grundzustand und angeregte Zustände des freien Ions (Terme) ermittelt. Auf diese Zustände lässt man das Kristallfeld als Störung wirken.

*Fall 2*) – Kristallfeldaufspaltungen grösser als Elektronenkorrelation (starkes Feld, 4d- / 5d Ionen)  
– Die Symmetrie des Komplexes ist niedrig

In diesem Fall beschreiben die Molekülorbitale des Komplexes die Energien von Grund- und angeregten Zuständen mit ausreichender Genauigkeit (Ein-Elektron-Modell). Deshalb wird in der Folge hauptsächlich Fall 1) besprochen.

## 5.10 Korrelationsdiagramme: d<sup>2</sup>-Ion

Korrelationsdiagramme zeigen qualitativ die Verknüpfung von vier verschiedenen Fällen. Als Beispiel wird hier das d<sup>2</sup>-Korrelationsdiagramm besprochen (Abb. 5.7). Die Ordinate zeigt die Energie der Terme, auf der Abszisse wird die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_o$  aufgetragen. Deshalb findet man ganz links die Energien der Terme des freien Ions ( $\Delta_o = 0$ ). Die Ligandenfeldstärke nimmt von links nach rechts zu.

In einem schwachen oktaedrischen Feld (Fall b) spaltet der Term des freien Ions auf. Da das Feld schwach ist, ist die Energiedifferenz zwischen den Termen grösser als die Störung, die von den Liganden verursacht wird. In diesem Fall kann man die Aufspaltungsmuster von Abb. 5.6 anwenden.

Abb. 5.6 Aufspaltung der d<sup>n</sup>-Terme in einem oktaedrischen Feld

Term	Komponenten im Oktaederfeld
S	$A_{1g}$
P	$T_{1g}$
D	$E_g + T_{2g}$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

Der <sup>3</sup>F-Grundzustand spaltet in <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>, <sup>3</sup>T<sub>2g</sub> und <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> auf. Da  $\Delta_o$  klein ist, bleiben die Energien der neuen Zustände unterhalb der Energien des <sup>1</sup>T<sub>2g</sub>-Niveau aus dem <sup>1</sup>D-Term. Man wird im nächsten Abschnitt (5.11) sehen, dass der <sup>1</sup>D-Term keine grosse Rolle spielt im Elektronenspektrum des d<sup>2</sup>-Ions. Der nächste angeregte Zustand ist ein <sup>3</sup>P-Term. Wie p-Orbitale spaltet der <sup>3</sup>P-Term in einem oktaedrischen Feld nicht auf. Trotzdem spielt er eine wichtige Rolle, weil er die gleiche Spin-Multiplizität wie der Grundzustand besitzt (siehe Auswahlregeln in 5.11). Die weiteren Terme liegen energetisch so hoch, dass die entsprechenden Übergänge ausserhalb des UV-VIS-Spektralbereichs liegen.

Die Linien im Teil (e) zeigen, wie die Terme fürs schwache und starke Feld korrelieren und erlauben es, die relativen Energien der Zustände bei mittelstarkem Feld abzuschätzen



*Regel von Laporte* Übergänge der Art  $g \rightarrow g$  oder  $u \rightarrow u$  sind verboten.  
Erlaubt sind Übergänge, bei denen die Wellenfunktion die Parität wechselt:  
 $g \rightarrow u$  oder  $u \rightarrow g$

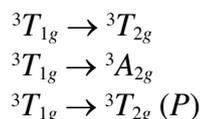
*Spin-Auswahlregel* Alle Übergänge mit  $\Delta S \neq 0$  sind verboten.  
Erlaubt sind Übergänge, bei denen die Spin-Multiplizität konstant bleibt.

Diese Regeln haben weitreichende Folgen.

In zentrosymmetrischen (z.B. oktaedrischen) Komplexen (bei denen die  $g/u$ -Unterscheidung gilt) sind *alle*  $d-d$ -Übergänge Laporte-verboten. Dies heisst aber nicht, dass sie überhaupt nicht stattfinden, sondern lediglich, dass ihre Intensität gering ist. Deshalb sind viele solche Komplexe nur blass gefärbt. In starkfarbigen Komplexen sind nicht  $d-d$ - sondern *charge-transfer*-Übergänge für die Farbe verantwortlich (siehe 5.20 und 5.21).

In nichtzentrosymmetrischen Komplexen (z.B. tetraedrischen) ist die Laporte-Regel geschwächt, weil in solchen Komplexen die  $g/u$ -Unterscheidung entfällt und  $d-p$ -Mischung eintritt (siehe 4.18). Deshalb haben tetraedrische Komplexe stärkere Farben als oktaedrische.

Die Spin-Auswahlregel schränkt die Zahl der möglichen Übergänge drastisch ein. Da die Spin-Multiplizität erhalten werden muss, sind für  $d^2$ -Komplexe nur drei Übergänge Spin-erlaubt:

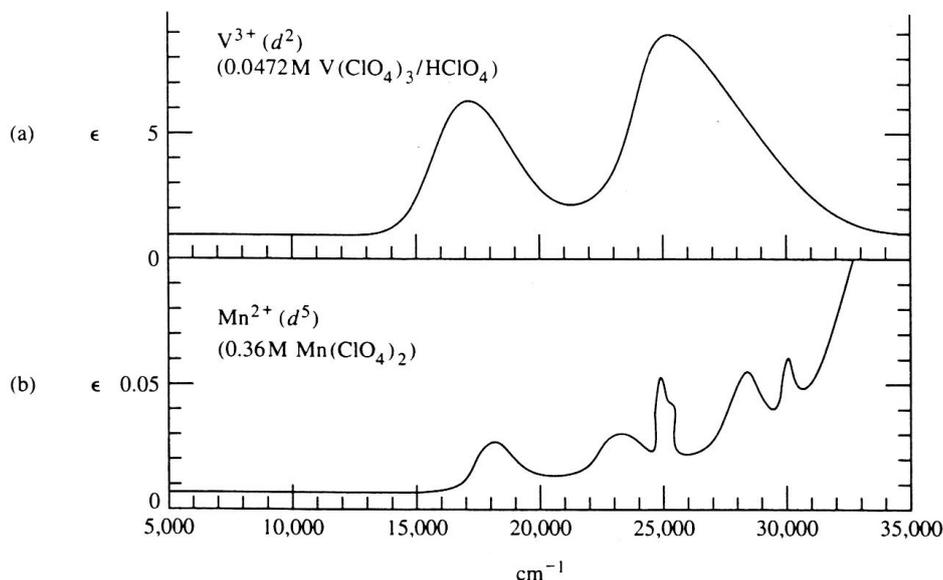


Dies heisst aber nicht, dass alle im Prinzip möglichen Übergänge auch beobachtet werden. Angeregte Zustände, deren Energie sehr hoch liegt, sind an Übergängen beteiligt, die sich ausserhalb des Spektralbereichs befinden und daher nicht beobachtet werden können. Im nächsten Abschnitt wird als Beispiel u.a. das Elektronenspektrum vom  $d^2$ -Komplex  $[V(OH_2)_6]^{3+}$  besprochen.

## 5.12 Beispiele: $d^2$ - und $d^5$ -Elektronenspektrum

Für den  $d^2$ -Komplex  $[V(OH_2)_6]^{3+}$  wirkt der  ${}^3T_{1g}$ -Zustand als Grundzustand (Abb. 5.7). Der Übergang zum energieärmsten angeregten Zustand  ${}^3T_{2g}$  verursacht eine Bande bei etwa  $17'000 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5.8). Die energiereichere Bande entspricht dem  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ -Übergang. Offensichtlich befindet sich der  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g} (P)$ -Übergang oberhalb  $35'000 \text{ cm}^{-1}$ .

Abb. 5.8 Elektronenspektren von  $[V(OH_2)_6]^{3+}$  und  $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$



Der high-spin  $d^5$ -Komplex  $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  ist besonders interessant: Da jede Änderung der Elektronenkonfiguration zu Spin-Paarung führt, ist der Grundzustand ( ${}^6A_{1g}$ ) der einzige Zustand mit Spin-Multiplizität = 6 (siehe Abb. 5.3 und 5.17). Somit sind alle Übergänge sowohl Laporte- als auch Spin-verboden. Ohne in die Zuordnung der Bande einzugehen, zeigen die Werte der Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  klar, dass die Wahrscheinlichkeit aller Übergänge sehr gering ist, weil sie Laporte- und Spin-verboden sind (Die Schulter bei hohen Energien wird durch LMCT-Übergänge verursacht, siehe 5.20).

Die obige Analyse zeigt, dass Elektronenspektren drei Arten Informationen liefern: *Anzahl, Energie* und *Intensität* der Banden. Der nächste Abschnitt befasst sich mit letzterer.

### 5.13 Extinktionskoeffizienten

Die allgemeinen Trends der Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  sind in Abb. 5.9 zusammengefasst (*Achtung*: Abweichungen von den angegebenen Werten sind möglich, weil die Extinktionskoeffizienten von schwachen Banden durch angrenzende starke Banden beeinflusst werden).

Die kleinsten  $\epsilon$ -Werte ( $10^{-3} - 1 \text{ L mol cm}^{-1}$ ) findet man für hochsymmetrische Komplexe von  $d^5$ -Ionen, deren Übergänge beide Laporte- und Spin-verboden sind.

Spin-erlaubte Übergänge geben Banden mit  $\epsilon > 1 \text{ L mol cm}^{-1}$ , der Bereich hängt aber stark von der Symmetrie ab. Hochsymmetrische Komplexe (z.B.  $O_h$ ) haben die kleinsten Werte, grössere  $\epsilon$ -Werte findet man für Komplexe mit geringerer Symmetrie, bei denen die Laporte-Regel geschwächt ist.

Vollständig aufgehoben ist die Laporte-Regel bei sog. *charge-transfer*-Übergänge (siehe 5.20 und 5.21). In solchen Übergängen wechselt ein Elektron von einem Metall- $d$ - zu einem Liganden- $p$ -Orbital oder umgekehrt. Somit ergibt sich ein Änderung der Parität der Wellenfunktion. Die entsprechenden  $\epsilon$ -Werte sind typischerweise  $> 100 \text{ L mol cm}^{-1}$ .

Abb. 5.9 Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  für verschiedene Arten von Übergängen in Komplexen

Art des Übergangs	$\epsilon$ ( $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	Typische Komplexe
Spin-verboden, Laporte-verboden	$10^{-3}$ bis 1	Viele oktaedrische Komplexe von $d^5$ -Ionen, z. B. $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
Spin-erlaubt, Laporte-verboden	1 bis 10	Viele oktaedrische Komplexe, z. B. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
	10 bis $10^2$	Einige planar-quadratische Komplexe, z. B. $[\text{PdCl}_4]^{2-}$
	$10^2$ bis $10^3$	Sechsfach koordinierte Komplexe geringer Symmetrie; viele planar-quadratische Komplexe, besonders mit organischen Liganden
Spin-erlaubt, Laporte-erlaubt	$10^2$ bis $10^3$	Metall $\rightarrow$ Ligand-Charge-Transfer-Banden in Molekülen mit ungesättigten Liganden
	$10^2$ bis $10^4$	Azentrische Komplexe mit Liganden wie acac oder solchen mit P, As usw. als Donoratom
	$10^3$ bis $10^6$	Viele Charge-Transfer-Banden; Übergänge in organischen Molekülen

In Anbetracht der Bereichsüberlappungen ist es ratsam, die Daten in Abb. 5.9 als grobe Richtwerte zu betrachten. Wenn ein Elektronenspektrum Banden unterschiedlicher Intensität zeigt, ist es hilfreich, die Banden in Klassen einzuteilen (schwach, mittel, stark). Hinzu kommt, dass *charge-transfer*-Banden typischerweise höhere Energien besitzen als  $d-d$ -Banden, was die Zuordnung stark vereinfacht. Ein Beispiel davon ist die Schulter oberhalb  $31'000 \text{ cm}^{-1}$  für  $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  in Abb. 5.8.

## 5.14 Elektronenspektren und Spin-Paarung: d<sup>6</sup> als Beispiel

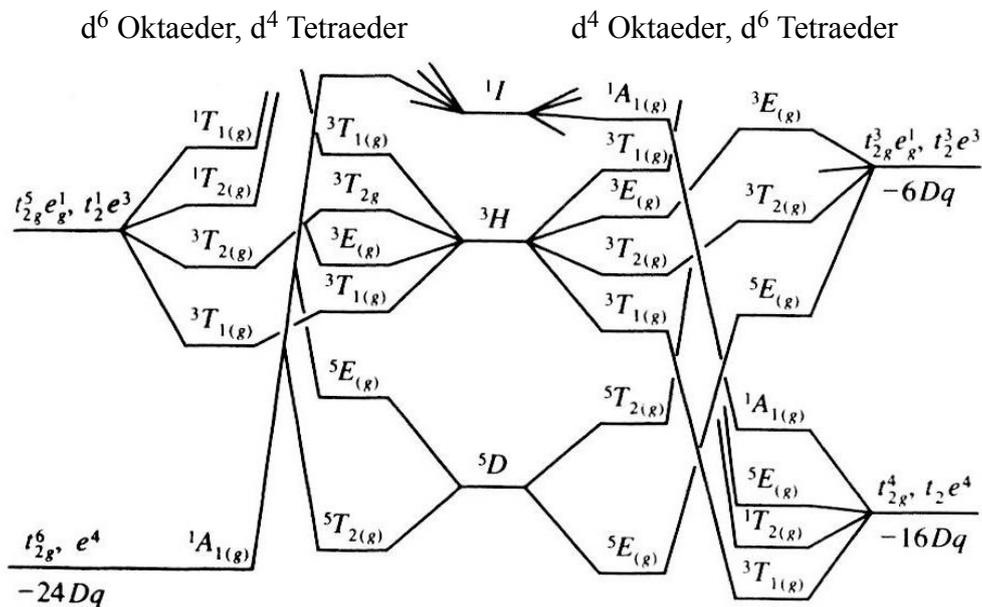
Das Vorkommen der Spin-Paarung ist in Korrelationsdiagramme ersichtlich. Im d<sup>2</sup>-Korrelationsdiagramm ist der Grundzustand bei allen Feldstärken immer <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>. Dies trifft auch bei den d<sup>3</sup>-, d<sup>8</sup>- und d<sup>9</sup>-Konfigurationen zu, nicht aber allgemein. Ab der d<sup>4</sup>- und bis der d<sup>7</sup>-Konfiguration ist Spin-Paarung möglich. Dies ist ein sehr wichtiger Punkt, weil der Wechsel zwischen high- und low-spin eine Änderung der Spin-Multiplizität und somit des Grundzustandes verursacht. Dadurch ändert sich das Muster der Elektronenübergänge (und somit das Elektronenspektrum) vollständig.

Der Wechsel vom high- zum low-spin-Zustand wird in einem Korrelationsdiagramm als Überkreuzung der Energieniveaus bei steigendem Ligandenfeld dargestellt: Am Punkt, wo Δ<sub>0</sub> = P ist, haben beide Zustände die gleiche Energie. Links davon ist der Zustand mit der höheren Spin-Multiplizität (high-spin) stabiler und stellt somit den Grundzustand des Komplexes dar, rechts der mit dem niedrigeren S-Wert.

Als Beispiel betrachten wir das d<sup>6</sup>-Korrelationsdiagramm in Abb. 5.10. In der Mitte sind die Terme des freien Ions angebracht, links davon die Niveaus des d<sup>6</sup>-Ions in einem oktaedrischen Ligandenfeld (die anderen Fälle werden in 5.19 besprochen). Das Ligandenfeld nimmt von der Mitte nach links (und nach rechts, siehe später) zu.

Im schwachen oktaedrischen Ligandenfeld spaltet der <sup>5</sup>D-Grundzustand in <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> und <sup>5</sup>E<sub>g</sub> auf, wodurch für ein d<sup>6</sup>-Ion ein <sup>5</sup>T<sub>2g</sub>-Grundzustand resultiert. In einem mittelstarkem Feld sinkt jedoch der Term <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> (aus dem <sup>1</sup>I angeregten Zustand) unter die Energie von <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> und wird damit zum neuen Grundzustand. Die Änderung der Spin-Multiplizität von S = 5 auf 1 entspricht einer Änderung der Zahl der ungepaarten Elektronen von 4 auf 0, d. h. das Metallion wechselt von der high-spin d<sup>6</sup> zur low-spin d<sup>6</sup>-Konfiguration.

Abb. 5.10 Korrelationsdiagramme für d<sup>6</sup>- (und d<sup>4</sup>-) Komplexe



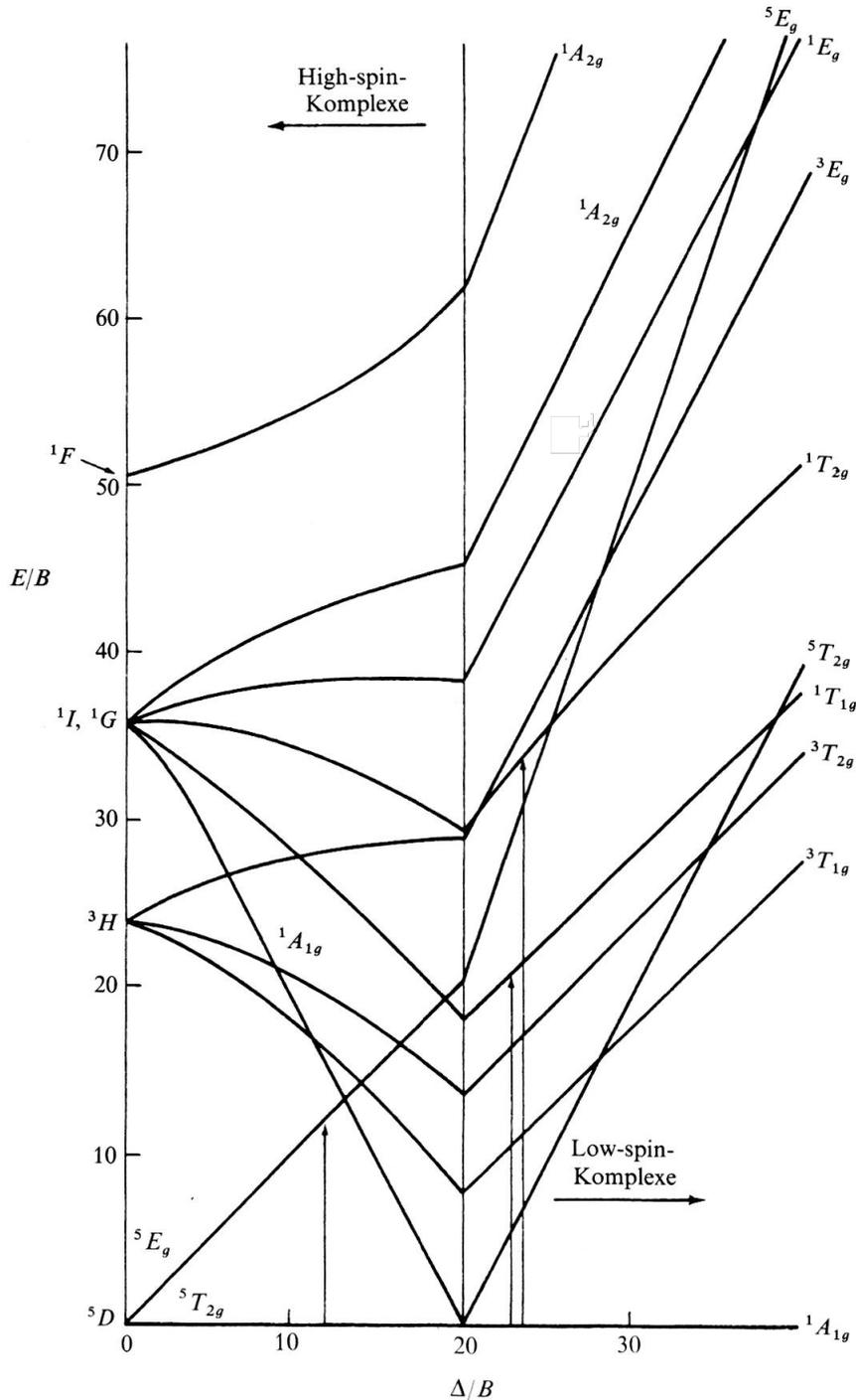
Nachdem bei der Kreuzung der <sup>5</sup>T<sub>2g</sub>- und <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>-Energieniveaus Spin-Paarung stattgefunden hat, ist der neue Grundzustand das <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>-Niveau. Da dies ein Spin-Singulett ist, sind nur Übergänge zu Niveaus mit S = 0 erlaubt, z.B. <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>T<sub>2g</sub>.

Korrelationsdiagramme geben nur qualitativ Auskunft über die Energien der Terme. Für die Interpretation der Elektronenspektren wurden von Tanabe und Sugano Diagramme entwickelt, die wesentlich informativer sind (siehe nächsten Abschnitt).

### 5.15 Tanabe-Sugano-Diagramme: $d^6$

Wie Korrelationsdiagramme zeigen Tanabe-Sugano-Diagramme die Abhängigkeit der Energie der Terme des freien und des koordinierten Ions von der Ligandenfeldstärke  $\Delta_o$  und berücksichtigen sowohl *schwache* als auch *starke* Felder. Sie sind aber zur Gewinnung quantitativer Aussagen wesentlich nützlicher, wie das Beispiel des  $d^6$ -Tanabe-Sugano-Diagramms zeigt (Abb. 5.11).

Abb. 5.11  $d^6$ -Tanabe-Sugano-Diagramm



Der Grundzustand wird immer als Abszisse genommen, d.h. die Energien der angeregten Zustände werden relativ zum Grundzustand aufgetragen. Die Energien der Terme des freien Ions sind in der Ordinate angegeben. Im oktaedrischen Feld spaltet der  $^5D$ -Term in einem  $^5T_{2g}$ -Grundzustand und in einem  $^5E_g$  angeregten Zustand.

Die interelektronische Abstoßung (Elektronenkorrelation) wird mit Hilfe der Racah-Parameter  $B$  und  $C$  berechnet. Die Parameter  $B$  und  $C$  sind Linearkombinationen von Coulomb- und Austausch-

integralen des freien Ions. Man erhält sie als empirische Parameter aus den Spektren der freien Ionen (ausgewählte  $B$  und  $C$  Werte in Abb. 5.12).  $B$  gibt die Energiedifferenz zwischen Zuständen gleicher Spin-Multiplizität.  $C$  braucht man für  $\Delta E$  zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität. Als Vereinfachung wird häufig  $C \approx 4B$  gesetzt (fürs  $d^6$ -Diagramm in Abb. 5.11 ist  $C/B = 4.8$ ).

Abb. 5.12 Ausgewählte Werte der Racah-Parameter  $B$  und  $C$  (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Konfiguration	Ion	$B$	$C$
$3d^2$	$\text{Ti}^{2+}$	718	2629
	$\text{V}^{3+}$	861	4165
	$\text{Cr}^{4+}$	1039	4238
$3d^3$	$\text{Sc}^+$	480	
	$\text{V}^{2+}$	766	2855
	$\text{Cr}^{3+}$	918	3850
$3d^4$	$\text{Mn}^{4+}$	1064	
	$\text{Cr}^{2+}$	830	3430
	$\text{Mn}^{3+}$	1140	3675
$3d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	960	3325
$3d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	1058	3901
	$\text{Co}^{3+}$	1100	
$3d^7$	$\text{Co}^{2+}$	971	4366
$3d^8$	$\text{Ni}^{2+}$	1041	4831
$4d^3$	$\text{Mo}^{3+}$	610	
$4d^6$	$\text{Rh}^{3+}$	720	
$4d^7$	$\text{Rh}^{2+}$	620	4002
$4d^8$	$\text{Pd}^{2+}$	683	2620
$5d^2$	$\text{Os}^{6+}$	780	
$5d^3$	$\text{Re}^{4+}$	650	
	$\text{Ir}^{6+}$	810	
	$\text{Os}^{4+}$	700	
$5d^6$	$\text{Ir}^{3+}$	660	
	$\text{Pt}^{4+}$	720	
$5d^8$	$\text{Pt}^{2+}$	600	

Quelle: A. B. P. Lever, *Inorganic Electron Spectroscopy*, 2. Aufl., Elsevier, New York 1986, S. 115.

Die Effekte der Koordination des freien Ions mit den Liganden wurden in 3.8 besprochen. Wegen der Überlappung mit den Liganden-Orbitalen dehnen sich die Metallorbitale aus, was die Abstossung zwischen den Elektronen mindert (nephelauxetischer Effekt). Deswegen sind die Racah-Parameter  $B$  und  $C$  kleiner im komplexierten als im freien Ion.

Um die Zahl der Parameter (Ligandenfeldstärke  $\Delta_o$ , Energie,  $B$  und  $C$ ) zu reduzieren, werden Energie,  $\Delta_o$  (und  $C$ ) als Funktion von Racah-Parameter  $B$  angegeben ( $E/B$  bzw.  $\Delta_o/B$ ;  $C \approx 4B$ ). Dies ist nur relevant, wenn mehr als ein Übergang möglich ist (siehe unten). Mit diesen Annahmen kann man den  $B$ -Wert im Komplex und den nephelauxetischen Effekt bestimmen.

Wenn nur ein Übergang möglich ist, spielt die Parametrisierung durch  $B$  keine Rolle. Man betrachte den  $d^6$ -Komplex  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ , der bekanntlich high-spin ist. Somit ist der Grundzustand ein Spin-Quintett. Dementsprechend findet man im Tanabe-Sugano-Diagramm bei niedrigen  $\Delta_o$ -Werten den  ${}^5T_{2g}$ -Grundzustand.

Die erste Frage lautet: Welche Übergänge sind möglich? Damit der Übergang Spin-erlaubt ist, muss der angeregte Zustand ebenfalls ein Spin-Quintett sein: Das  ${}^5E_g$ -Niveau eignet sich dazu. Kein weiteres Niveau hat  $S = 5$ . Somit ist nur eine  $d-d$ -Bande im Spektrum zu erwarten. (Man wird später sehen, dass die Situation eigentlich komplizierter ist, weil je nach System *charge-transfer*-Banden (5.20 und 5.21) und/oder Jahn-Teller-Verzerrungen (6.4) eintreten können).

Im Fall vom einzigen  ${}^5T_{2g} \rightarrow E_g$ -Übergang ist  $E/B = \Delta/B$  und somit  $E = \Delta$  (der  $B$ -Wert bleibt unbestimmt).

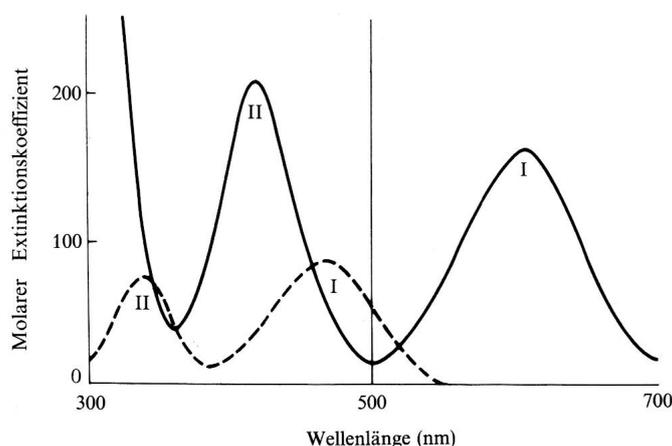
Was passiert bei steigendem Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta$ ? Unter den angeregten Zuständen auf der Seite des schwachen Feldes befindet sich ein Term  ${}^1A_{1g}$  (aus dem Term  ${}^1I$  des freien Ions), dessen Energie mit wachsendem  $\Delta$  steil abfällt. Bei  $\Delta/B = 20$  tritt Spin-Paarung ein, woraus die Diskontinuität im Diagramm resultiert (senkrechte Linie). Rechts davon ist  ${}^1A_{1g}$  der Grundzustand.

Da  ${}^1A_{1g}$  ein Spin-Singulett ist, sind nur Übergänge zu angeregten Zuständen mit  $S = 1$  möglich. Zwei davon sind in Abb. 5.11 eingezeichnet. In der Regel beobachtet man für low-spin  $d^6$ -Komplexe zwei Banden, obwohl mehr davon möglich sind. Der Grund dafür ist, dass  $\Delta_o$  gross ist und daher die Energie der angeregten Zustände rasch zunimmt, was die höheren Banden ausserhalb des Spektralbereiches schiebt.

Als Beispiel betrachte man  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  (en = Ethylendiamin). Sein Spektrum zeigt zwei Übergänge (Abb. 5.13). Ihre Extinktionskoeffizienten zeigen, dass sie (mindestens) Spin-erlaubt sind. Die Banden können folgenden Übergängen zugeordnet werden:



Abb. 5.13 Elektronenspektren von  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  (---) und  $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$  (—)



Um Energie-Werte zu erhalten, müssen die Wellenlängen (in nm) in Wellenzahlen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) umgerechnet werden:

Bande I	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$	465 nm	21 500 $\text{cm}^{-1}$
Bande II	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$	338 nm	29 600 $\text{cm}^{-1}$

Der Vergleich mit  $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$  (ox = Oxalat) zeigt *qualitativ*, dass  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  den grösseren  $\Delta_o$ -Wert besitzt. Im nächsten Abschnitt werden die Wellenzahl-Werte für die *Berechnung* von  $\Delta_o$  eingesetzt.

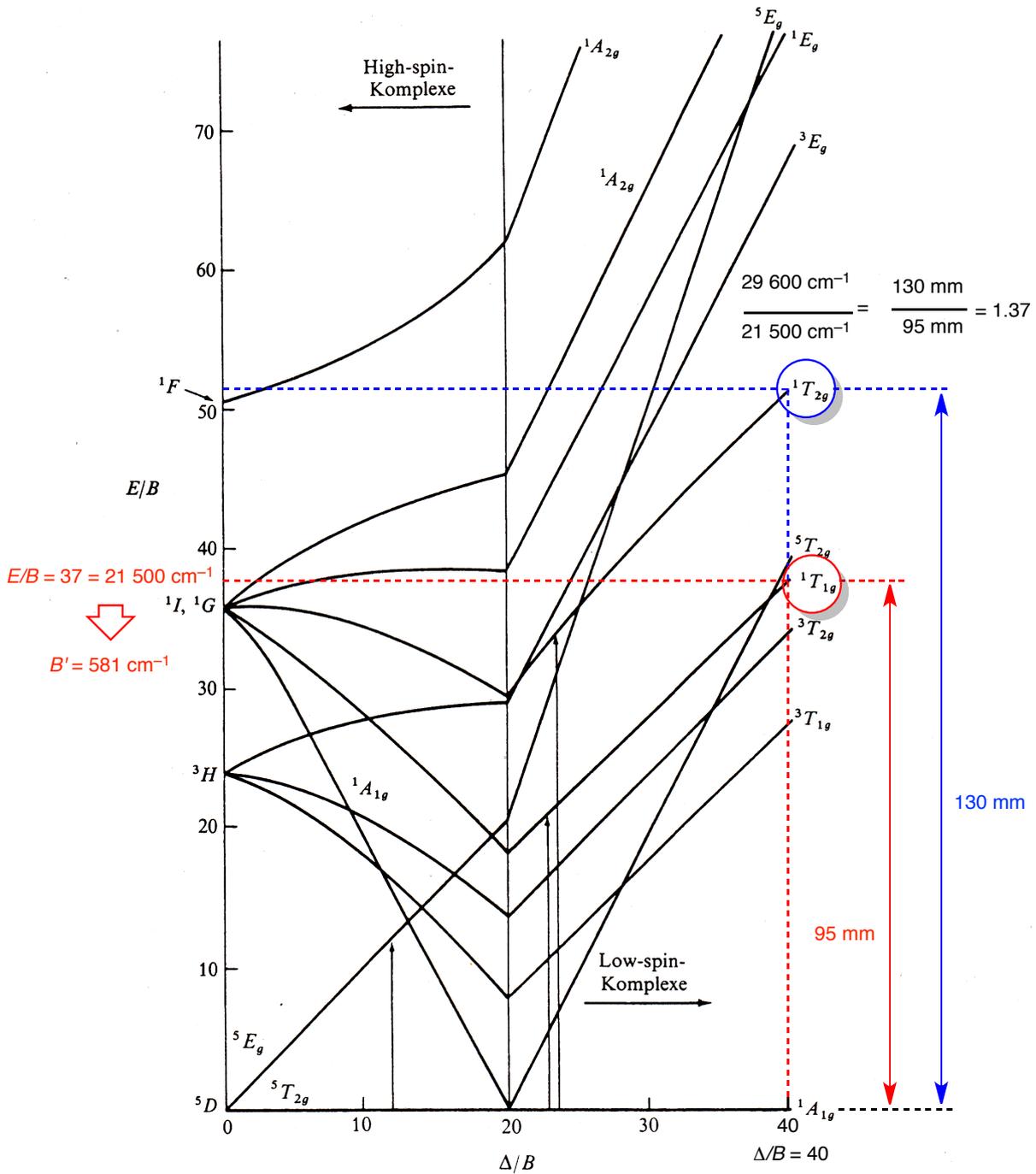
### 5.16 Bestimmung von $\Delta_o$

Im  $d^6$ -Tanabe-Sugano-Diagramm steigen die Energien der  ${}^1T_{1g}$ - und  ${}^1T_{2g}$ -Zustände linear und mit der gleichen Steigung mit  $\Delta_o$  an (Abb. 5.14). Daraus folgt, dass  $\Delta_o$  das Verhältnis zwischen den Energien der Übergänge beeinflusst. Das Verhältnis wird aus den Wellenzahlen der Banden von für  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  berechnet:

$$\frac{29600 \text{ cm}^{-1}}{21500 \text{ cm}^{-1}} = 1.37$$

Mit einem Lineal gewappnet (es muss nicht immer *high tech* sein ...) kann man aus dem Tanabe-Sugano-Diagramm nach einigen Versuchen erkennen, dass diese Bedingung erfüllt ist, wenn für  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  der Wert von  $\Delta/B$  gleich 40 ist (Abb. 5.14).

Abb. 5.14  $\Delta_o$ -Berechnung für  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  anhand der Energien der UV-VIS-Banden



$$\Delta = 40B = 40 \times 581\text{ cm}^{-1} = 23\,200\text{ cm}^{-1}$$

Bei  $\Delta/B = 40$  gilt für den  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ -Übergang  $E/B = 37$ . Die Energie dieses Übergangs beträgt  $21\,500\text{ cm}^{-1}$ :

$$\frac{E}{B} = \frac{{}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}}{B'} = \frac{21\,500}{B'} = 37$$

Daraus kann man den Wert für den  $B$ -Racah-Parameter im Komplex ( $B'$ ) bestimmen:

$$B' = \frac{21\,500}{37} = 582\text{ cm}^{-1}$$

Wie in 5.15 bemerkt ist der  $B$ -Wert im Komplex ( $B'$ ) kleiner als in freien Ion ( $B$ ). Für Co(III) beträgt  $B$  im freien Ion  $1\,100\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5.12) (siehe unten). Hier wird aber den  $B'$ -Wert gebraucht, um  $\Delta_o$  zu berechnen:

$$\Delta = 40 \times B' = 40 \times (581\text{ cm}^{-1}) = 23\,200\text{ cm}^{-1}$$

Trotz den primitiven Methoden, die für seine Bestimmung eingesetzt wurden, ist dieser Wert praktisch identisch mit dem aus Abb. 3.5 ( $23\,160\text{ cm}^{-1}$ )!

Die Bestimmung von  $\Delta_o$  hat auch eine weitere wichtige Information geliefert (siehe unten).

### 5.17 Nephelauxetisches Verhältnis $\beta$

Der Racah-Parameter  $B$  ist ein Mass für die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen. Wie in 3.8 besprochen sind diese Wechselwirkungen in einem Komplex immer kleiner als im freien Ion, weil die Kovalenz der M–L-Bindungen die Metall-Orbitale ausdehnen lässt. Dies nennt man nephelauxetischer Effekt. Somit ist  $B'$ , der Wert von  $B$  in Komplexen, immer kleiner als  $B$  im freien Ion. Das  $B'/B$ -Verhältnis nennt man *nephelauxetisches Verhältnis*  $\beta$ .

*Das nephelauxetische Verhältnis  $\beta = B'/B$  ist immer  $< 1$  und nimmt mit zunehmender Kovalenz ab.*

Im Co(III) als freies Ion beträgt  $B$   $1\,100\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abb. 5.12). Daraus kann man berechnen, welches Prozent von  $B$  im  $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$  als  $B'$  übrigbleibt:

$$\beta = \frac{B' \text{ (im Komplex)}}{B \text{ (im freien Ion)}} = \frac{581\text{ cm}^{-1} \text{ (im Komplex)}}{1\,100\text{ cm}^{-1} \text{ (im freien Ion)}} = 0.53$$

Die Koordination von drei en-Liganden an Co(III) reduziert den  $B$ -Wert um 47%! Diese prozentuale Abnahme von  $B$  ist ein Mass für die Kovalenz der M–L-Bindung: Je grösser die Abnahme, desto grösser die Kovalenz.

Die Kovalenz hängt vom Metall, seinem Oxidationszustand, und von den Liganden ab. Der Effekt der Liganden auf der Racah-Parameter  $B$  ist in Abb. 5.15 für oktaedrische Komplexe des Typs  $[\text{M(L)}_6]$  dargestellt.

Abb. 5.15  $B$ - und  $B'$ -Werte für die freien Ionen und Komplexe ausgewählter  $d$ -Metalle

Ligand / $B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Cr(III)	Mn(II)	Ni(II)	Rh(III)
– freies Ion, $B$	918	960	1 041	720
6 F <sup>-</sup>	820	845	960	
6 OH <sub>2</sub>	725	835	940	510
6 NH <sub>3</sub>	650		890	430
3 en	620	785	850	420
6 Cl <sup>-</sup>	560	785	760	350
6 Br <sup>-</sup>				280

(aus: C. K. Jørgensen, *Helv. Chim. Acta* **1967**, S. 142 Sonderausgabe)

Wie in 4.48 besprochen, neigen harte Liganden (z.B. Aqua) dazu, Bindungen mit geringer Kovalenz zu geben. Aus den Daten von Abb. 5.15 berechnet man für Ni(II) und Mn(II), harte Metalle in niedrigen Oxidationszustand,  $\beta$ -Werte nah bei 1:

<i>Komplex</i>	$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	$[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$
$\beta$	0.90	0.87	0.79	0.71

Für Cr(III) verursacht die höhere Oxidationszahl (+3 anstatt +2) eine höhere Kovalenz. Rh(III) hat die gleiche Oxidationszahl wie Cr(III), ist aber weicher. Somit ist die Kovalenz höher ( $\beta = 0.71$ ), bleibt aber kleiner als in  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  ( $\beta = 0.53$ ). Diese Trends bestätigen, was über Kovalenz in 1.16, 3.8 und 4.48 besprochen wurde

### 5.18 Die Nephelauxetische Reihe

Wie in 5.17 besprochen nimmt das nephelauxetische Verhältnis  $\beta = B'/B$  mit zunehmender Kovalenz ab. Deshalb ist es günstig, die Kovalenz einer M–L-Bindung als  $1 - \beta$  auszudrücken. Wie  $\Delta_o$  lässt sich  $1 - \beta$  faktorisieren:

$$\frac{B - B'}{B} = (1 - \beta) \approx h(\text{Ligand}) \times k(\text{Metall})$$

Die Parameter  $h$  und  $k$  beziehen sich auf einen Satz von sechs Liganden bzw. auf einen Metall-Ion in einem bestimmten Oxidationszustand (Abb. 5.16). Wie für  $\Delta_o$  (siehe 3.12) wird Aqua als Referenz gewählt ( $h = 1$ ). Je kleiner  $h$  und  $k$ , desto kleiner der nephelauxetische Effekt.

Abb. 5.16 Quantifizierte nephelauxetische Reihen für Liganden und Metall-Ionen

Ligand	$h$	Metall-Ion	$k$
6 F <sup>-</sup>	0.8	Mn(II)	0.07
6 OH <sub>2</sub>	1.0	V(II)	0.1
6 NH <sub>3</sub>	1.4	Ni(II)	0.12
3 en <sub>6</sub>	1.5	Cr(III)	0.20
6 Cl <sup>-</sup>	2.0	Fe(III)	0.24
6 CN <sup>-</sup>	2.1	Rh(III), Ir(III)	0.28
6 Br <sup>-</sup>	2.3	Co(III)	0.33
6 N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.4	Mn(IV)	0.5
6 I <sup>-</sup>	2.7	Pt(IV)	0.6
		Ni(IV)	0.8

Die  $h$ -Werte in Abb. 5.16 zeigen, dass harte Liganden (F<sup>-</sup>, OH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) M–L-Bindungen mit niedriger Kovalenz geben. Je weicher der Ligand, desto höher der  $h$ -Wert (2.7 für I<sup>-</sup>) und somit der nephelauxetische Effekt:



Bei den Metall-Ionen beobachtet man den kombinierten Effekt von der Art des Metalls und seinem Oxidationszustand:



Harte Metall-Ionen im niedrigen Oxidationszustand (z.B. Mn<sup>2+</sup> und Ni<sup>2+</sup>) geben M–L-Bindungen, die besonders ionisch sind. Die Kovalenz nimmt mit steigender Oxidationszahl stark zu, wie die  $k$ -Werte von Mn(IV) und Ni(IV) zeigen.

Dies bedeutet aber nicht, dass Mn(IV) und Ni(IV) weicher als Mn(II) und Ni(II) sind (das Gegenteil trifft zu), sondern ist es ein Effekt des Elektroneutralitätsprinzips (die Kovalenz der M–L-Bindung steigt mit der Oxidationszahl des Metalls an)! Dieses Beispiel zeigt, dass das HSAB-Prinzip mit Vorsicht anzuwenden ist, weil die Bindungen zu Metall-Ionen in hohem Oxidationszustand immer eine wesentliche kovalente Komponente besitzen.

## 5.19 Korrelationsdiagramme und "Loch"-Formalismus

Bis anhin wurde die Aufmerksamkeit auf die  $d^6$ -Konfiguration fokussiert. In der Folge wird die Diskussion erweitert und gezeigt, dass eine paarweise Beziehung zwischen den  $d^n$ -Konfigurationen existiert. Ein Metallion mit  $d^9$ -Konfiguration hat in seinen  $d$ -Niveaus eine Elektronen-Leerstelle oder ein "Loch" und kann daher sozusagen als ein inverses  $d^1$ -Ion aufgefasst werden, weil die beiden Konfigurationen,  $d^1$  und  $d^9$ , den gleichen Grundzustandsterm  ${}^2D$  für das freie Ion besitzen (Abb. 5.3). In einem Oktaederfeld entstehen in beiden Fällen die Niveaus  ${}^2T_{2g}$  und  ${}^2E_g$ , die energetische Reihenfolge der beiden Niveaus ist jedoch bei einem  $d^9$ -Ion gerade umgekehrt wie im  $d^1$ -Fall.

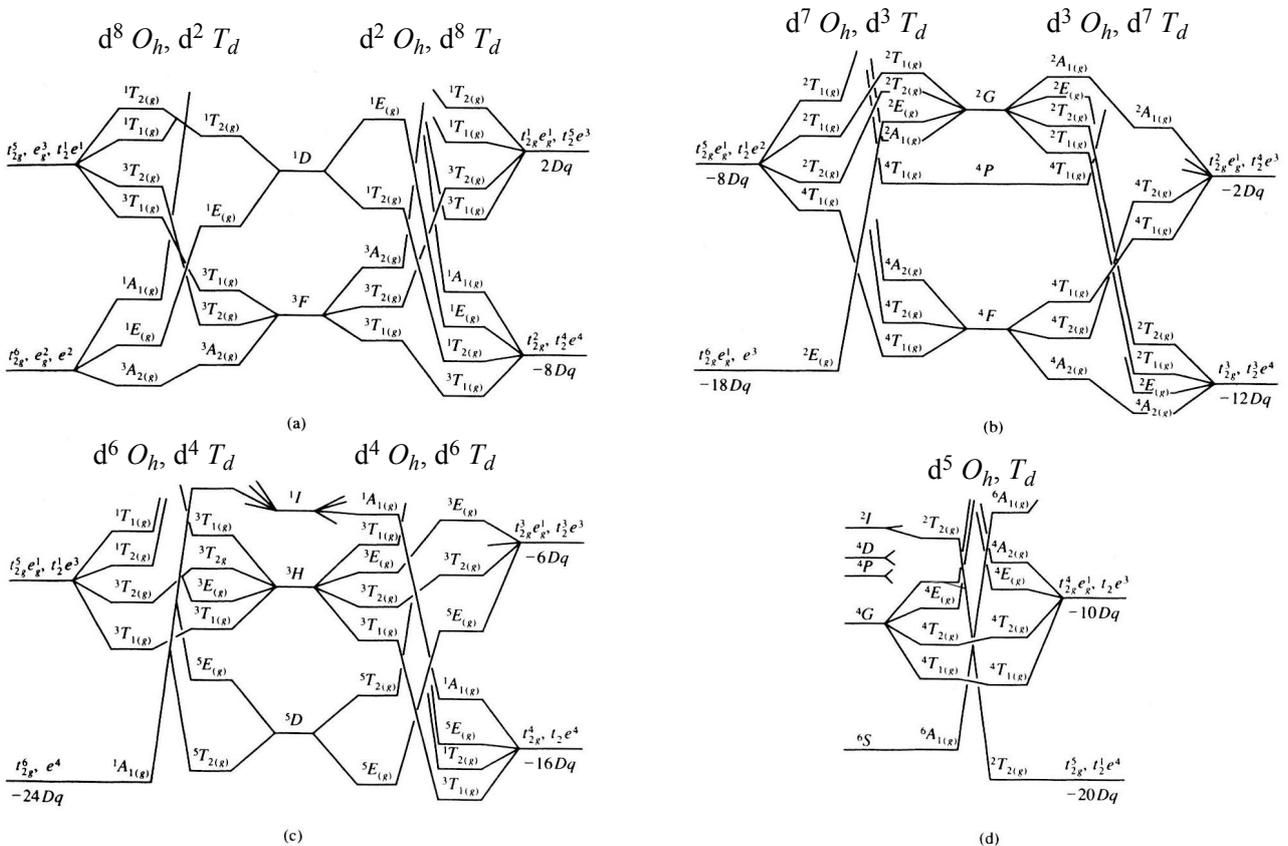
Dieser *Loch-Formalismus* kann auch auf alle anderen  $d^n$ -Konfigurationen angewandt werden:  $d^2$  und  $d^8$  bzw.  $d^3$  und  $d^7$  weisen identische Terme für den Grundzustand des freien Ions auf (siehe Abb. 5.3), aber die Aufspaltungen im Oktaederfeld sind jeweils invers zueinander.

Eine ähnliche inverse Beziehung besteht auch zwischen den Aufspaltungsmustern in *oktaedrischen* und *tetraedrischen* Ligandenfeldern. Hinzu kommt, dass die Symmetriebezeichnungen  $g$  und  $u$  bei den tetraedrischen Komplexen entfallen, da diese kein Inversionszentrum aufweisen.

Durch Ausnutzung des Loch-Formalismus und der inversen Beziehung zwischen tetraedrischem und oktaedrischem Feld können alle sieben Konfigurationen für beide Geometrien in nur vier Diagrammen dargestellt werden. *Somit besitzen die  $d^2$ - $d^8$ -Konfigurationen nur vier Spektralmuster!*

In jedem Diagramm (ausser bei  $d^5$ ) sind in der Mitte die Terme des freien Ions gezeigt (Abb.5.17). Rechts davon ist die Aufspaltung für oktaedrische  $d^n$ - und tetraedrische  $d^{10-n}$ -Komplexe und links für tetraedrische  $d^n$ - und oktaedrische  $d^{10-n}$ -Komplexe. Die Feldstärke nimmt von der Mitte nach rechts bzw. nach links zu. Die Terme höherer Energie werden weggelassen.

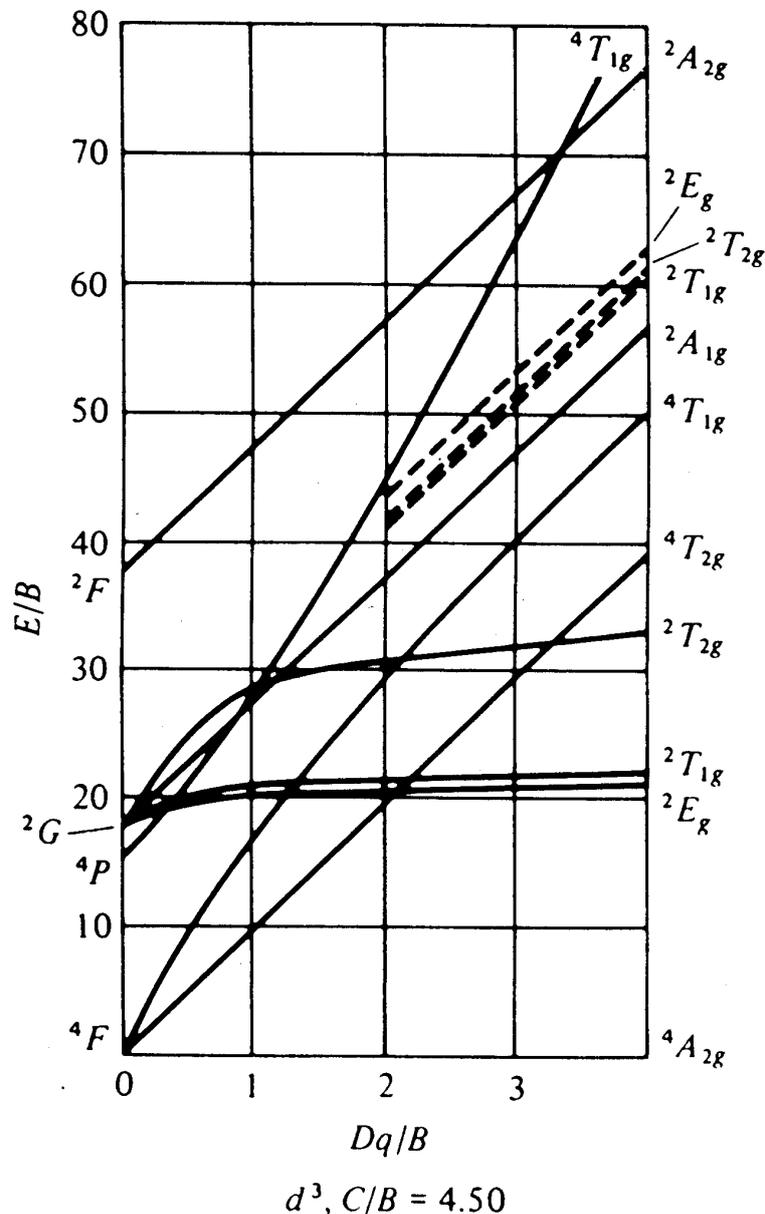
Abb. 5.17 Korrelationsdiagramme für okta- und tetraedrische  $d^2$ - bis  $d^8$ -Komplexe



Ein gemeinsames Merkmal dieser Diagramme ist die Tatsache, dass sich einige Energieniveaus kreuzen, wenn die Feldstärke ansteigt. Allerdings geschieht dies nur für Terme verschiedener Symmetrie und Spin-Multiplizität. Niveaus gleicher Art kreuzen sich nie! Dies ist allerdings in verein-

fachten Korrelationsdiagrammen nicht ersichtlich, weil üblicherweise die Terme höherer angeregter Zustände ausgelassen werden. Im Gegenteil dazu sind die entsprechenden Tanabe-Sugano-Diagramme vollständig. Deshalb wird diese Angelegenheit anhand des  $d^3$ -Tanabe-Sugano-Diagramm besprochen (Abb. 5.18).

Abb. 5.18  $d^3$ -Tanabe-Sugano-Diagramm



Die  $^4F$ - und  $^4P$ -Terme des freien  $d^3$ -Ions erzeugen jeweils einen  $^4T_{1g}$ -Term im oktaedrischen Feld. Die Energieverläufe dieser Terme bei niedrigen  $\Delta_o$ -Werte zeigen, dass bei steigender Ligandenfeldstärke die Energie von  $^4T_{1g}(F)$  oberhalb der  $^4T_{1g}(P)$ -Energie ansteigen sollte. Dies passiert aber nicht. Da beide Terme die gleiche Spin-Multiplizität besitzen, interagieren sie miteinander. Dies bewirkt, dass der energieärmere stabilisiert und der energiereichere destabilisiert wird.

### 5.20 Ligand-to-Metal-Charge-Transfer (LMCT)

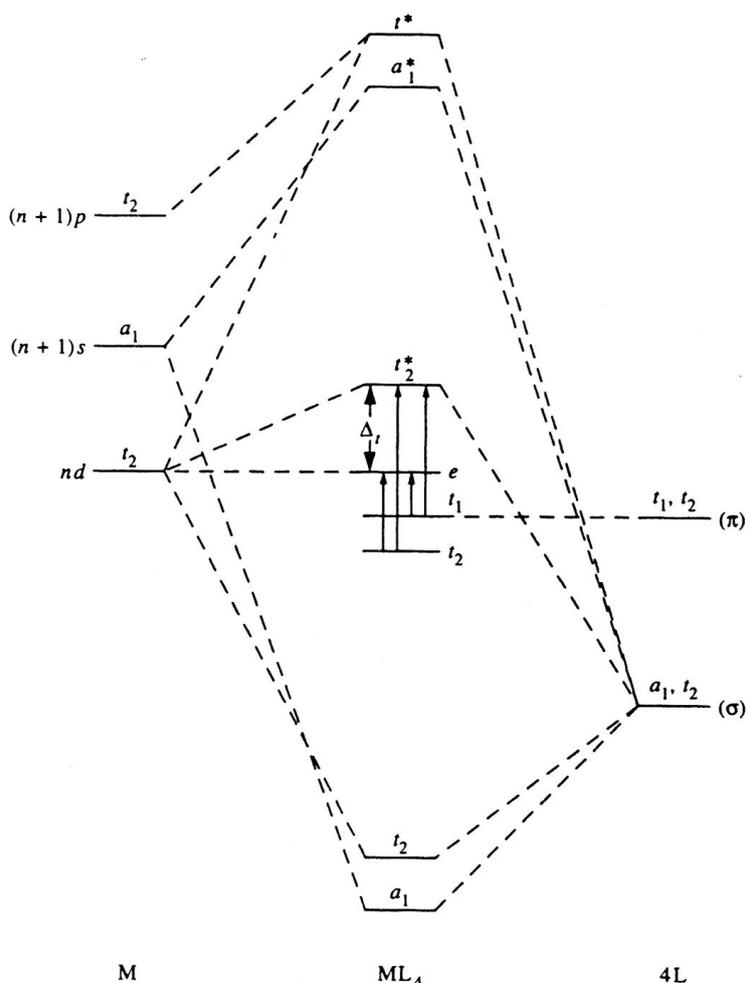
Die bis jetzt untersuchten Übergänge betreffen Metallelektronen, die sich *vor* und *nach* dem Elektronenübergang in  $d$ -Orbitalen befinden (also von Wellenfunktionen mit  $l = 2$  beschrieben werden). Wenn der Komplex zentrosymmetrisch ist, sind solche Übergänge Laporte-verboden. Daher ist die Intensität der entsprechenden Bande schwach.

Ein Ligand-to-Metal-Charge-Transfer-Übergang (LMCT) transferiert ein Elektron, das auf den Liganden lokalisiert ist, in ein Orbital des Metalls (oder mit überwiegendem Metall-Charakter). Im Gegensatz zu den  $d-d$ -Übergängen sind *charge-transfer*-Übergänge vollständig (d.h. Laporte- und Spin-) erlaubt und führen daher zu wesentlich intensiveren Absorptionen ( $\epsilon$ -Werte  $10^2$  bis  $10^6$  l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, siehe Abb. 5.9). Liegen diese Absorptionen im sichtbaren Spektralbereich, erzeugen sie oft intensive Farben. Das praktische Interesse darin ist, dass sie als Pigmente verwendet werden können.

Man kann sich einen *charge-transfer*-Übergang als interne Redox-Reaktion vorstellen. Für die meisten Komplexe liegt die Energie, die mit einem solchem Vorgang gekoppelt ist, im UV-Bereich. Wenn das Metall-Ion sich in einem hohen Oxidationszustand befindet, wird es unbesetzte Orbitale auf einem niedrigen Energieniveau besitzen. Ein Ligand mit geringer Elektronenaffinität hat besetzte Orbitale, deren Energie relativ hoch liegt, und ist daher leicht oxidierbar. Die Chalkogenid-Ionen und die schwereren Halogenid-Ionen sind passende Kandidaten dafür.

Auf das Permanganat-Ion  $[\text{MnO}_4]^-$  treffen die eben genannten Kriterien zu: Mangan hat formal die Oxidationsstufe +7 und ist mit vier Oxo-Liganden verbunden. Die MOs des Komplexes sind schematisch in Abb. 5.19 dargestellt.

Abb. 5.19 Schematische MO-LCAO-Darstellung fürs  $[\text{MnO}_4]^-$ -Ion



Die vier Oxo-Liganden sind  $\pi$ -Donoren.  $[\text{MnO}_4]^-$  besitzt bindende ( $t_2$ ) und nichtbindende ( $t_1$ ) Orbitale mit  $\pi$ -Symmetrie, die vorwiegend bzw. vollständig auf den Liganden lokalisiert und völlig besetzt sind. Nicht weit oberhalb liegen die Energien der  $\sigma$ -nichtbindenden  $e$ -Orbitale ( $z^2, x^2-y^2$ ) und der  $\sigma$ -antibindenden  $t_{2g}^*$ -Orbitale des Metalls, die unbesetzt sind. Die Energiedifferenzen zwischen diesen Orbitalen betragen:

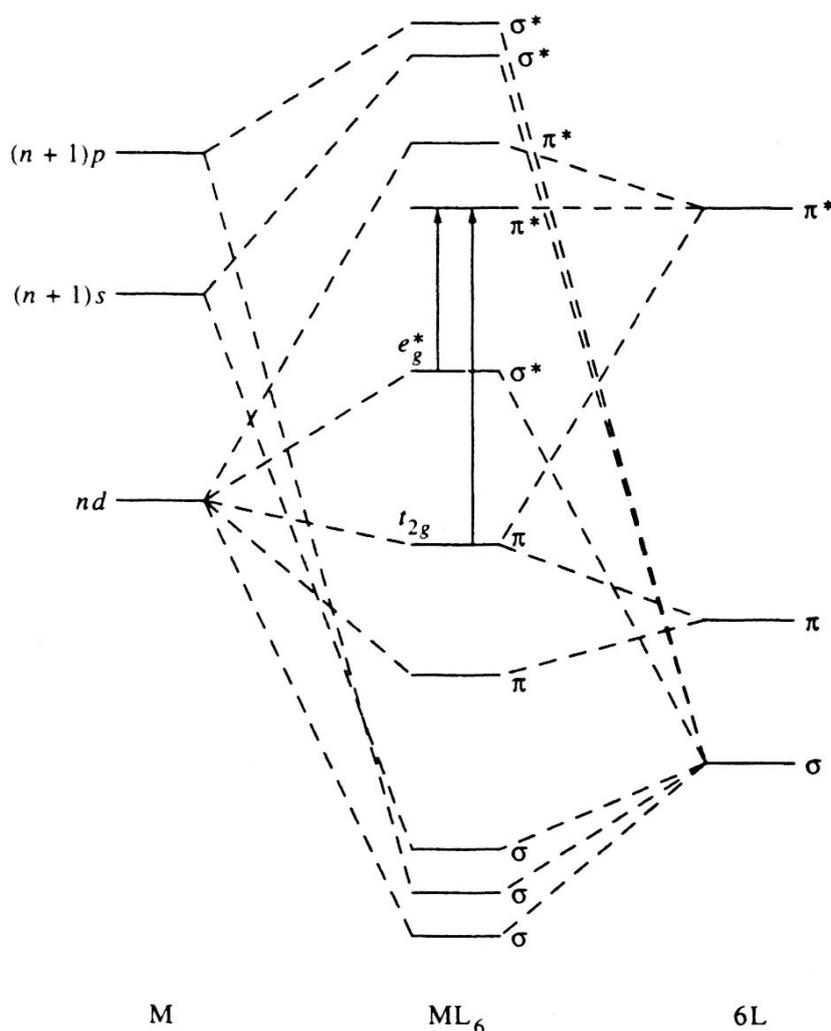
L	M	$\Delta E$
$t_1$	$\rightarrow e$	17 700 $\text{cm}^{-1}$
$t_1$	$\rightarrow t_2^*$	29 500 $\text{cm}^{-1}$
$t_2$	$\rightarrow e$	30 300 $\text{cm}^{-1}$
$t_2$	$\rightarrow t_2^*$	44 400 $\text{cm}^{-1}$

Die  $t_1(L)$ -Elektronen besetzen  $2p$ -Orbitale ( $l = 1$ ) der Oxo-Liganden mit  $\pi$ -Symmetrie. Die  $e(M)$ -Orbitale sind  $3d$ -Atomorbitale des Mangan-Ions ( $l = 2$ ). Der entsprechende Übergang ist Laporte-erlaubt, weil eine Änderung der Parität ( $u \rightarrow g$ ) stattfindet. Die  $t_1(L) \rightarrow e(M)$ -Bande ( $17\,700\text{ cm}^{-1}$ ) liegt im sichtbarem Bereich ( $14\,000\text{--}28\,000\text{ cm}^{-1}$ ) und verursacht die tiefviolette Farbe. Alle anderen Banden sind im UV-Bereich.

### 5.21 Metal-to-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)

Charge-transfer-Prozesse in die entgegengesetzte Richtung, d. h. vom Metall zu den Liganden, sind in solchen Komplexen zu erwarten, die besetzte Metallorbitale und unbesetzte, energetisch tief-liegende Liganden-Orbitale besitzen. Die wichtigsten Beispiele sind Liganden mit leeren anti-bindenden  $\pi$ -Orbitalen (Abb. 5.20). Zu den Liganden dieser Art gehören CO, Cyanid, Pyridin, Bipyridyl, Pyrazol und *o*-Phenanthrolin.

Abb. 5.20 Schematische MO-LCAO-Darstellung für  $[M(L)_6]$  ( $L = \pi$ -Akzeptor)



Solche oktaedrische Komplexe – wie z.B.  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  – besitzen meistens die low-spin  $d^6$ -Konfiguration ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ). Somit sind die  $e_g^*$ -Orbitale unbesetzt, dafür aber die  $t_{2g}$ -Orbitale vollständig besetzt.

Für diese Komplexe sind *Metal-to-Ligand-Charge-Transfer*-Übergänge des Typs  $t_{2g} \rightarrow \pi^*$  möglich. Solche Übergänge sind Laporte-erlaubt und geben daher starke Absorptionen, die typischerweise im UV-Bereich liegen. Da aber ihre Intensität hoch ist, reichen häufig diese Banden bis in den sichtbaren Bereich. Deshalb haben manche weisse CO-Komplexe einen gelblichen Stich, obwohl ihre  $d-d$ -Übergänge im UV-Bereich liegen.

Man darf nicht vergessen: Oktaedrische Komplexe mit  $\pi$ -Akzeptoren besitzen (neben unbesetzte  $\pi^*$ -Orbitale) auch die entsprechenden besetzten M-L- $\pi$ -bindenden Orbitale (Abb. 5.20). Deshalb sind neben MLCT-Übergängen ( $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ ) auch LMCT-Übergänge möglich. Daher ist die Zuordnung von *charge-transfer*-Banden als MLCT oder LMCT nicht immer trivial. Hilfreich ist die Bedingung, dass das Ziel-Orbital des CT-Übergangs mindestens einen freien Platz haben muss.

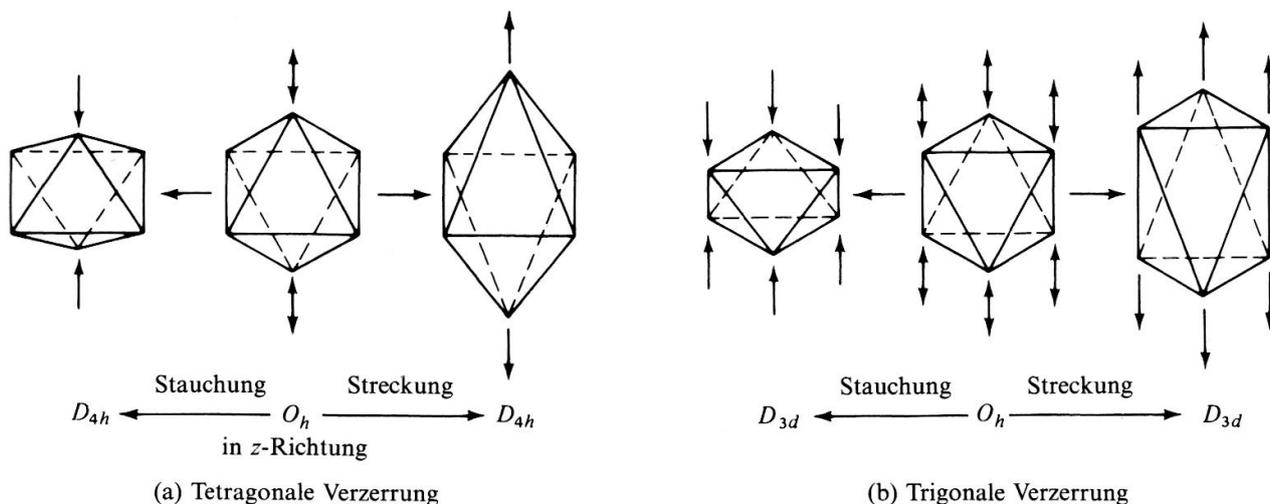
Ein gutes Beispiel sind hier die Fe(III)- und Fe(II)-Hexacyanokomplexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$  ( $n = 3$  oder  $4$ ), deren Elektronenspektren mehrere *charge-transfer*-Banden zeigen. Im low-spin  $d^6$ -Fe(II)-Komplex fehlt die CT-Bande bei niedrigster Energie, die im low-spin  $d^5$  Fe(III)-Komplex ( $t_{2g}^5 e_g^0$ ) vorhanden ist. Dies legt nahe, dass diese Banden LMCT sind, weil im Fe(II)-Komplex ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) die  $t_{2g}$ -Orbitale vollständig besetzt sind und kein weiteres Elektron aufnehmen können.

Man soll beachten, dass *charge-transfer*-Banden *nicht* in Tanabe-Sugano-Diagramme erscheinen, weil sie nicht aus  $d-d$ -Übergänge stammen. Ihre Gegenwart kann nur anhand von MO-LCAO-Energie-Diagrammen gedeutet werden. Deshalb erschweren sie die Interpretation eines Spektrums. Glücklicherweise sind CT-Banden relativ einfach aus ihrer Intensität erkennbar, die meistens sichtlich grösser ist als die von  $d-d$ -Banden. Leider gibt es weitere Fallen in der Deutung von Elektronenspektren (*Jahn-Teller-Verzerrungen*), die mit der Senkung der Symmetrie eines Komplexes verknüpft sind und im Kap. 6 ausführlich besprochen werden. Deren Grundlagen werden in den nächsten Abschnitten eingeführt.

## 5.22 Abweichungen von der Oktaedersymmetrie

Geometrisch gesehen bestehen verschiedene Möglichkeiten, die  $O_h$ -Symmetrie durch gezielte Zerstörung von Symmetrieelementen zu erniedrigen (Abb. 5.21).

Abb. 5.21 Tetragonale und trigonale Verzerrungen eines Oktaeders



Wird der Oktaeder entlang einer  $C_4$ -entweder gestaucht oder gestreckt, werden die anderen zwei  $C_4$ -Achsen sowie die vier  $C_3$ -Achsen zerstört. Man spricht von *tetragonalen Verzerrung*, weil diese die resultierende Symmetrie ist ( $D_{4h}$ ). Wenn der Oktaeder entlang einer  $C_3$ -Achse gestaucht oder gestreckt wird, ist die Verzerrung *trigonal*.

Nur tetragonale Abweichungen werden weiter besprochen.

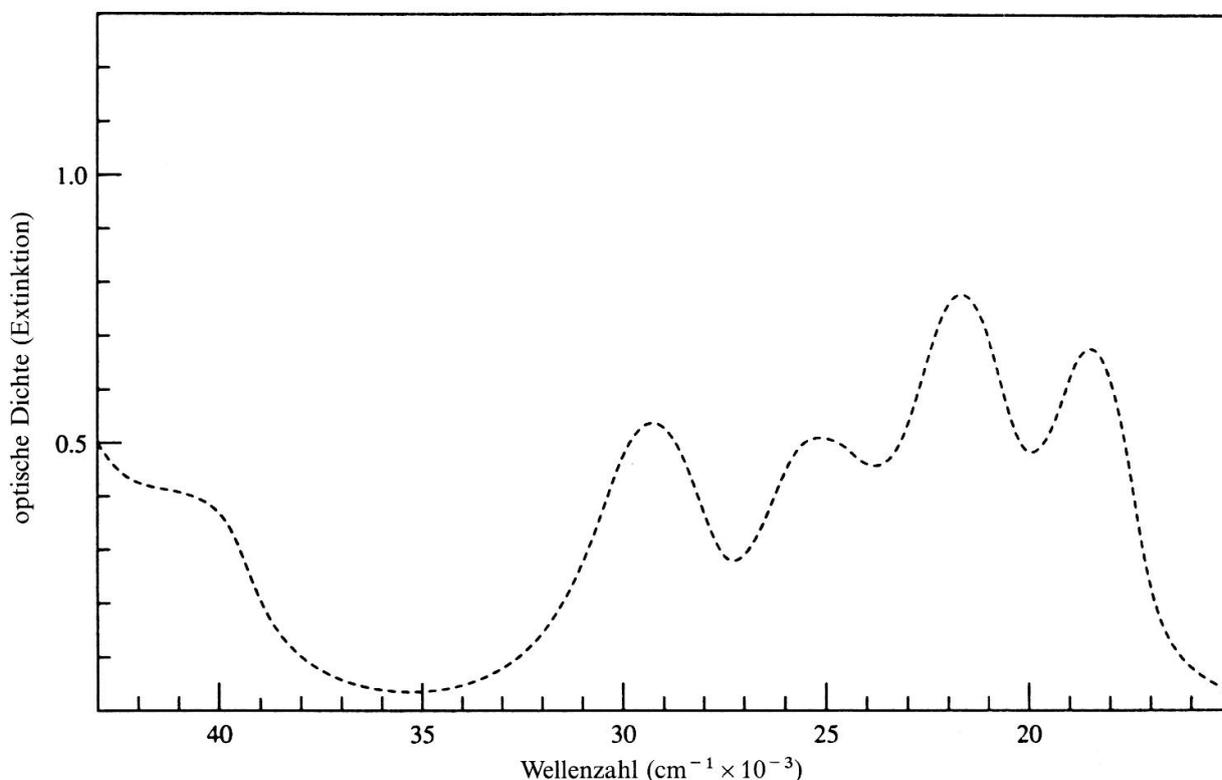
### 5.23 Tetragonale Verzerrung des Oktaeders

Abweichungen von der oktaedrischen Symmetrie können entweder durch *elektronische* oder *strukturelle* Faktoren hervorgerufen werden. In diesem Abschnitt werden tetragonale Verzerrungen der zweiten Art diskutiert und deren Effekt auf dem Elektronenspektrum.

*Strukturell bedingte Abweichungen von der  $O_h$ -Symmetrie* findet man beispielsweise in Komplexen, die mehr als eine Art Liganden enthalten, wie *trans*- $[MX_2Y_4]$ .

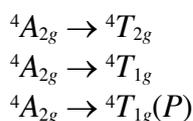
Als Beispiel betrachte man *trans*- $[CrF_2(en)_2]^+$ . Der Komplex besitzt eine *pseudo*-oktaedrische Geometrie, weil die Liganden zwar etwa wie in einem Oktaeder angeordnet sind (vier N-Donoren auf einer Ebene und zwei F-Liganden senkrecht dazu), ihre Ligandenfeldstärke und die M–N- und M–F-Bindungslängen aber unterschiedlich sind. Sein Elektronenspektrum zeigt vier aufgelöste Banden und eine fünfte Bande als Schulter in der *charge-transfer*-Gegend um  $40'000\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5.22). Die Wellenzahl der sechsten Bande wurde berechnet (Abb. 5.23).

Abb. 5.22 Elektronenspektrum von *trans*- $[CrF_2(en)_2]^+$



Da der Komplex eine niedrigere Symmetrie als  $O_h$  besitzt, kann das Tanabe-Sugano-Diagramm für oktaedrische  $d^3$ -Komplexe (siehe Abb. 5.18) nicht ohne Anpassungen verwendet werden (Tanabe-Sugano-Diagramme gelten für die  $O_h$ -Symmetrie). Trotzdem kann man es nutzen, um das Muster des Spektrums in Abb. 5.22 zu rationalisieren. Das Spektrum zeigt fünf aufgelöste Banden und eine Schulter, die möglicherweise einer sechsten Bande ausserhalb des Spektralbereichs angehört.

Der Tanabe-Sugano-Diagramm für einen oktaedrischen  $d^3$ -Komplex (Abb. 5.18) zeigt drei erlaubte Übergänge:



Offensichtlich sind in *trans*- $[CrF_2(en)_2]^+$  mehr als drei Banden vorhanden, weil einige Terme wegen der niedrigeren Symmetrie weiter aufspalten. Das entsprechende Aufspaltungsmuster lässt

sich anhand der  $O_h$ - und  $D_{4h}$ -Charaktertafeln und der passenden Basisfunktionen erahnen. Der  $T_{2g}$ -Term der  $O_h$ -Punktgruppe spaltet in  $D_{4h}$  in  $E_g$  und  $B_{2g}$ , wie die Basisfunktionen zeigen:  $(xz, yz, xy)$  ( $T_{2g}$  in  $O_h$ ) spalten in  $D_{4h}$  in  $(xz, yz)$  ( $E_g$ ) und  $xy$  ( $B_{2g}$ ) auf. Der  $T_{1g}$ -Term (mit Basisfunktionen  $(xz, yz, xy)$  in  $O_h$ ) spaltet in  $E_u$  ( $x, y$ ) und  $A_{2u}$  ( $z$ ) in  $D_{4h}$ . Der  $A_{2g}$ -Grundzustand ist nicht entartet und spaltet daher in  $D_{4h}$  nicht auf.

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$(R_x, R_y, R_z)$	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(xz, yz, xy)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	$(x, y, z)$	
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1		
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$(R_x, R_y)$	$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		$(xz, yz)$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0		
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	$(x, y)$	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		

Somit erhält man sechs Übergänge zu unterschiedlichen angeregten Zuständen, die in Abb. 5.22 aufgelistet sind:

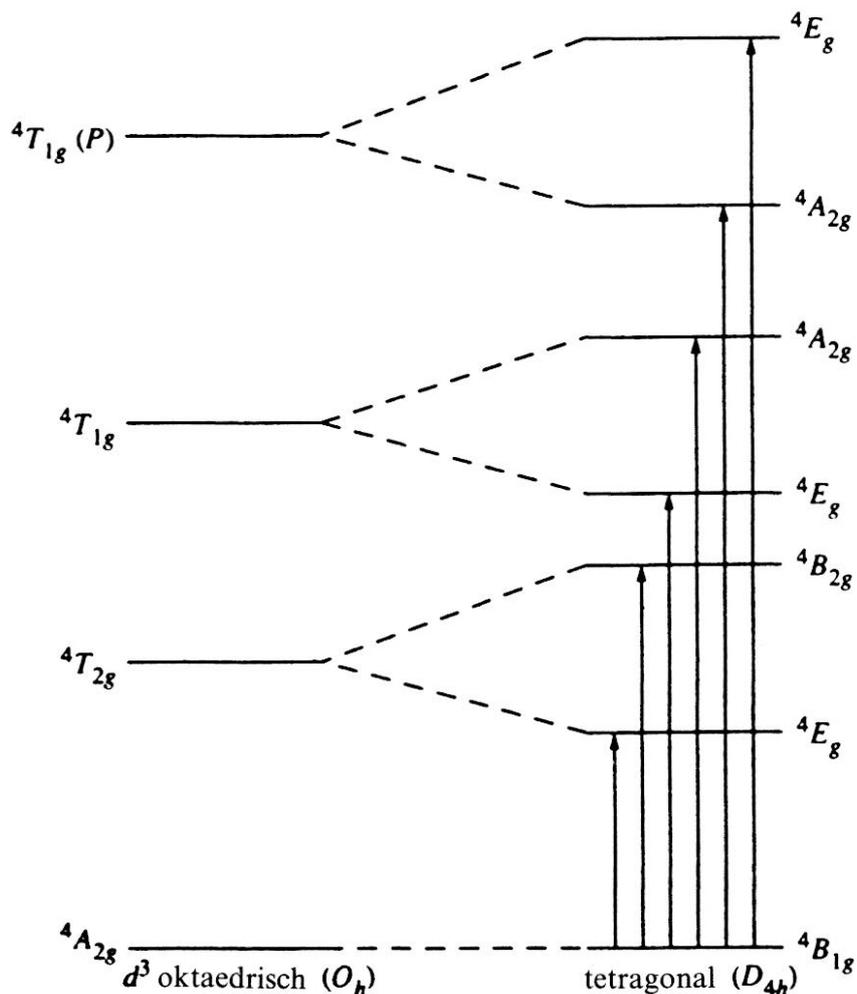
Abb. 5.22 Spektrale Übergänge von  $trans-[CrF_2(en)_2]^+$  (bei 4 K) (siehe Abb. 5.22)

Beobachtete Wellenzahl ( $cm^{-1}$ )	Zuordnung
18 500	${}^4B_{1g} \longrightarrow {}^4E_g$
21 700	${}^4B_{1g} \longrightarrow {}^4B_{2g}$
25 300	${}^4B_{1g} \longrightarrow {}^4E_g$
29 300	${}^4B_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}$
41 000 (Schulter)	${}^4B_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}(P)$
43 655 (berechnet)	${}^4B_{1g} \longrightarrow {}^4E_g(P)$

Die Aufspaltung der Termen ist in Abb. 5.23 dargestellt. Es ist naheliegend, die sechs Übergänge den sechs Banden zuzuordnen.

Die Reihenfolge der Energien der neuen Niveaus spielt keine Rolle, weil die Zahl der Banden nur von der Zahl der Niveaus abhängt.

Abb. 5.23 Änderung der Energieniveaus eines  $d^3$ -Ions als Folge der Symmetrierniedrigung von oktaedrisch ( $O_h$ ) nach tetragonal ( $D_{4h}$ )



Das obige Beispiel zeigt, dass Tanabe-Sugano-Diagramme qualitative Aussagen über Symmetrien niedriger als  $O_h$  erlauben. In diesem Zusammenhang soll aber auch erwähnt werden, dass strukturelle Zuordnungen anhand der Elektronenspektroskopie keine grosse Anwendung finden und haben somit eher historisches und didaktisches Interesse.

#### 5.24 Wegleitung zur Deutung von Elektronenspektren

In diesem Kapitel sollte klar geworden sein, dass es keinen Ansatz zur Interpretation von Elektronenspektren gibt, der alle mögliche Fälle abdeckt.

Die Elektronenspektren von Komplexen mit  $O_h$ -Symmetrie in beiden high-spin- und low-spin-Konfigurationen können anhand Tanabe-Sugano-Diagramme interpretiert werden. Diese geben aber keine Garantie, dass alle Laporte-erlaubte  $d-d$ -Übergänge in gegebenen Spektralbereich observiert werden können. Einige dieser Übergänge können Banden ausserhalb des Spektralbereichs erzeugen oder von CT-Banden abgedeckt sein. Tanabe-Sugano-Diagramme basieren auf die KFT und sind daher nicht in der Lage, *charge-transfer*-Banden zu erklären. Dazu braucht man zwingend MO-LCAO-Diagramme. Eine weitere Einschränkung der Tanabe-Sugano-Diagramme (Jahn-Teller-Verzerrungen) wird im nächsten Kapitel besprochen.

Für die Deutung der Elektronenspektren von Komplexen niedriger Symmetrie mit stark-Feld-Liganden kann man MO-LCAO verwenden. In solchen Fällen lassen sich beide  $d-d$ - und CT-Übergänge anhand MO-LCAO-Energiediagramme beschreiben.

Alle diese Überlegungen zeigen, dass Elektronenspektren mit grosser Vorsicht interpretiert werden müssen. Manchmal sind endgültige Aussagen sogar unmöglich. Deshalb werden in der Folge die wichtigsten Fälle und die entsprechenden Deutungsansätze rekapituliert.

*Oktaedrische Komplexe.* Tanabe-Sugano-Diagramme gelten strikt betrachtet nur für Komplexe der  $O_h$ -Symmetrie (egal ob high- oder low-spin). In vielen Fällen ist die Symmetrie niedriger, aber ähnlich, z.B. wenn Chelat-Ringe vorhanden sind ( $D_3$ ) oder die Liganden unterschiedlich sind, besitzen aber die gleichen Donor-Atome. Da die Elektronenspektren ohnehin breit sind (siehe 6.5), bleiben kleine Abweichungen von der  $O_h$ -Symmetrie meistens ohne Konsequenzen.

Man beachte: Nicht immer werden alle Übergänge, die im Prinzip möglich sind, auch beobachtet. Mit stark-Feld-Liganden und/oder 4d- oder 5d-Metallen befinden sich häufig energiereichere Übergänge ausserhalb des Spektralbereichs. CT-Banden (siehe unten) können ebenfalls höhere Übergänge decken.

*CT-Banden erkennen.* Charge-transfer-Banden erkennt man an ihrer Energie und Intensität. Egal ob LMCT- oder MLCT, finden CT-Übergänge zwischen Liganden- und Metall-Orbitalen statt und sind somit energiereicher als  $d-d$ -Übergänge, die innerhalb der  $d$ -Orbitale des Metalls stattfinden (siehe Abb. 5.20). Deshalb befinden sich CT-Banden typischerweise im blauen oder im UV-Bereich.

Da CT-Banden Laporte- und Spin-erlaubt sind, sind sie meistens mindestens 10-mal stärker als  $d-d$ -Banden. Wenn beide Merkmale vorhanden sind, ist die Wahrscheinlichkeit sehr gross, dass es sich um eine CT-Bande handelt.

*Komplexe niedriger Symmetrie mit stark-Feld-Liganden.* Ein typischer Fall sind planar-quadratische, low-spin  $d^8$ -Komplexe, in denen das einzige unbesetzte  $d$ -Orbital ( $x^2-y^2$ ) als LUMO wirkt. Die Elektronenspektren dieser Komplexe können anhand von MO-LCAO-Überlegungen erklärt werden. Die Bande, die den Komplexen die typische rot-braune Farbe gibt, entspricht dem Übergang vom HOMO ( $xy$  oder  $z^2$ , je nach  $\pi$ -Eigenschaften der Liganden) ins LUMO ( $x^2-y^2$ ) (W. R. Mason H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 571). Allgemein gilt: Je niedriger die Symmetrie und je höher die Ligandenfeldstärke, desto genauer ist die Beschreibung der Elektronenübergänge mittels MO-LCAO-Diagrammen!

## 5.25 Zusammenfassung und Ausblick

Das wichtigste Merkmal der Elektronenspektren von Übergangsmetall-Komplexen ist, dass sie quantitative Aussagen betreffend die Energiedifferenzen zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen des Metalls ermöglichen. So kann man die Ligandenfeldauspaltung  $\Delta_o$  aus den Wellenzahlen der  $d-d$ -Banden ermitteln.

Aus charge-transfer-Banden erhält man Auskunft über die relativen Energien der Liganden- und Metall-Orbitale.

Durch die Bestimmung des nephelauxetischen Verhältnisses kann auch die Kovalenz der M-L-Bindung geschätzt werden. Und nicht vergessen: Das Auge ist das billigste Gerät, das Energiedifferenzen messen kann!

Je nach Ligandenfeldstärke und Symmetrie verwendet die Interpretation der Elektronenspektren verschiedene Modelle und Näherungen. Deshalb ist sie meistens nicht trivial und sollte nicht mechanisch und ohne begleitende Überlegungen vorgenommen werden.

Tanabe-Sugano-Diagramme sind wertvolle Hilfsmittel für die  $\Delta_o$ -Bestimmung (deswegen wurden sie hier erwähnt), müssen aber kritisch eingesetzt werden.

Ein häufiges Phänomen, dass aus Tanabe-Sugano-Diagrammen nicht unmittelbar ersichtlich ist, betrifft strukturelle Verzerrungen, die für entartete Zustände spontan eintreten. Solche Verzerrungen können Grundzustand und/oder angeregte Zustände betreffen, was das Spektralmuster stark beeinflussen kann. Da die Bedeutung dieser sog. *Jahn-Teller-Verzerrungen* nicht nur die Elektronen-

spektren der Komplexe betreffen, werden sie in einem allgemeineren Kontext im nächsten Kapitel besprochen.

11.6.2021

## 6. Elektronische Effekte auf Struktur und Reaktivität

*Inhalt:* Spontane Abweichungen von der Oktaedersymmetrie – Jahn-Teller-Theorem – Jahn-Teller-Verzerrungen und Elektronenspektren – Chelat-Effekt – Jahn-Teller Verzerrungen und Stabilität der Chelatkomplexe – Irving-Williams-Reihe – Substitutionen an quadratisch-planaren Komplexen – *trans*-Effekt

### 6.1 Ziel: Elektronische Effekte verstehen

Chemiker verwenden zwei Kategorien von Effekten zur Deutung der Struktur und der Reaktivität von Molekülen: Sterische und elektronische Effekte.

Die Erfassung von sterischen Effekten ist intuitiver und anschaulicher als die von Effekten, die auf Orbitalen beruhen und in der Regel "elektronisch" genannt werden.

Ziel dieses Kapitels ist, einige wenige, aber wichtige Beispiele zu besprechen, in denen die MO-Struktur eines Komplexes seine Struktur und Reaktivität prägt.

In einigen Fällen werden zuerst mal die Phänomene eingeführt, bevor ihre Ursache mit MO-LCAO-Argumenten diskutiert wird.

Grob lassen sich die Themen in zwei Klassen einteilen: Struktur (1-4) und Reaktivität (5):

- 1) Spontane Abweichungen von der Oktaedersymmetrie: Jahn-Teller-Theorem
- 2) Jahn-Teller-Verzerrungen und Elektronenspektren
- 3) Chelat-Effekt
- 4) Jahn-Teller Verzerrungen und Stabilität der Chelat-Komplexe: Irving-Williams-Reihe
- 5) Substitutionen an quadratisch-planaren Komplexen: Mechanismus und *trans*-Effekt

### 6.2 Spontane Abweichungen von der Oktaedersymmetrie: Jahn-Teller-Theorem

Abweichungen von der oktaedrischen Symmetrie können entweder durch *strukturelle* oder *elektronische* Faktoren entstehen. Im Kapitel 5 wurden tetragonale Verzerrungen diskutiert, die durch die Gegenwart unterschiedlicher Liganden verursacht werden, wie in den pseudooktaedrischen Komplexen *trans*-[MX<sub>2</sub>Y<sub>4</sub>].

Eine tetragonale Verzerrung einer vormals oktaedrischen Symmetrie kommt oftmals sogar dann vor, wenn alle sechs Liganden des Komplexes von gleicher Art sind. Man findet, dass zwei *trans*-ständige Liganden entweder näher oder weiter vom Metallatom entfernt sind als die anderen vier (Stauchung oder Dehnung des Oktaeders in Richtung der C<sub>4</sub>-Achse). Die Bedingungen, unter denen eine Verzerrung dieser Art auftritt, werden durch das *Jahn-Teller-Theorem* beschrieben:

*Bei nicht-linearen Molekülen, die sich in einem entarteten Zustand befinden, tritt eine Verzerrung auf, die die Symmetrie erniedrigt, die Entartung aufhebt und die Energie senkt.*

Aus den Tanabe-Sugano-Diagrammen geht hervor, dass die einzigen Konfigurationen mit nicht-entarteten Grundzuständen folgende sind:

$$d^3, \text{ high-spin } d^5, \text{ low-spin } d^6, d^8$$

Für diese Konfigurationen wird keine Jahn-Teller-Verzerrung erwartet.

Das Jahn-Teller-Theorem enthält keine Aussage über die Grösse oder die Art der Verzerrung (Stauchung oder Dehnung). Die einzige Bedingung für die Verzerrung ist, dass das Inversionszentrum (falls vorhanden) erhalten bleibt. Für alle anderen Konfigurationen erwartet man Jahn-Teller-Verzerrungen. Abb. 6.1 fasst die Jahn-Teller-Instabilität für alle d<sup>n</sup>-Konfigurationen zusammen.

Abb. 6.1

Jan-Teller-instabile oktaedrische  $d^n$ -Komplexe

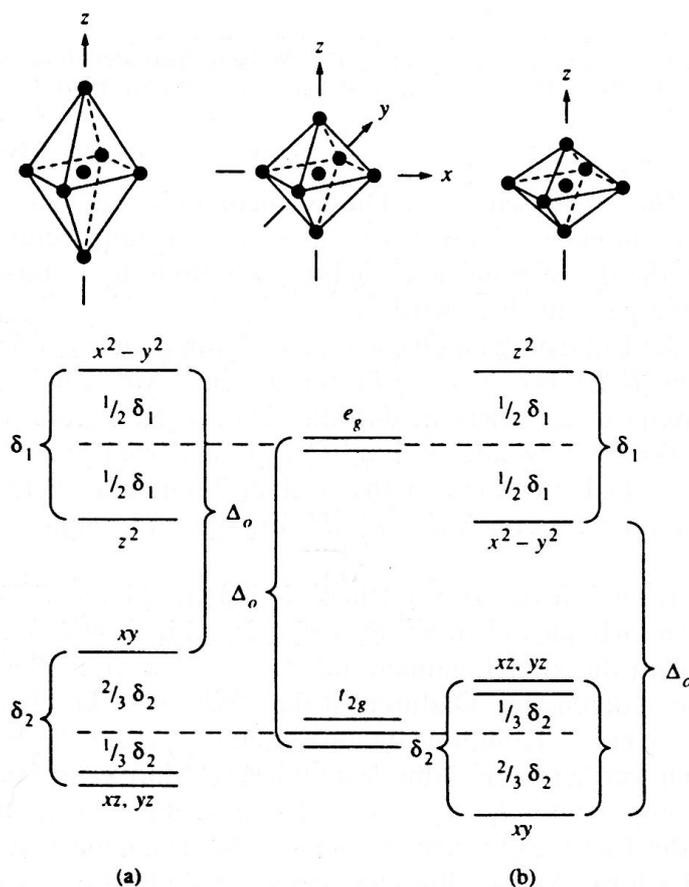
Konfiguration	Term des Grundzustandes	Jahn-Teller-Verzerrung?
$d^1$	${}^2T_{2g}$	Ja
$d^2$	${}^3T_{1g}$	Ja
$d^3$	${}^4A_{2g}$	Nein
$d^4$	${}^5E_g$ (high spin)	Ja
	${}^3T_{1g}$ (low spin)	Ja
$d^5$	${}^6A_{1g}$ (high spin)	Nein
	${}^2T_{2g}$ (low spin)	Ja
$d^6$	${}^5T_{2g}$ (high spin)	Ja
	${}^1A_{1g}$ (low spin)	Nein
$d^7$	${}^4T_{1g}$ (high spin)	Ja
	${}^2E_g$ (low spin)	Ja
$d^8$	${}^3A_{2g}$	Nein
$d^9$	${}^2E_g$	Ja

Obwohl die meisten Konfigurationen Jahn-Teller-instabil sind, kann man nur für einige davon eine strukturelle Verzerrung beobachten. Der Grund dafür wird im nächsten Abschnitt besprochen.

### 6.3 Jahn-Teller Verzerrungen im Grundzustand

Der Effekt einer tetragonalen Verzerrung auf die Energien der  $d$ -Orbitale in einem oktaedrischen Komplex lässt sich in einfacher Weise im KFT-Ansatz beschreiben (Abb.6.2):

Abb. 6.2 Effekt der Streckung (links) und Stauchung (rechts) auf die Energie der  $d$ -Orbitale



Beide Streckung und Stauchung reduzieren die Symmetrie von  $O_h$  zu  $D_{4h}$ . Die Entartung der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitale wird aufgehoben. Eine Streckung des Oktaeders bewirkt, dass die Energie aller Orbitale

mit einer  $z$ -Komponente abnimmt, weil die Liganden ("Punktladungen") entlang der  $z$ -Achse weiter von den  $d$ -Orbitalen des Metalls entfernt sind als die Liganden, die sich in der  $xy$ -Ebene befinden.

In der Aufhebung der Entartung vom  $e_g$ -Satz wird die Energie von  $z^2$  gesenkt und die von  $x^2-y^2$  um den gleichen Betrag erhöht (wegen der Erhaltung des Schwerpunkts der Energie). Die Energiedifferenz beträgt  $\delta_1$  und ihr Betrag wird unten besprochen.

Im  $t_{2g}$ -Satz werden in einer Streckung die  $(xz,yz)$ -Orbitale (die in  $D_{4h}$  einen entarteten Satz bilden) stabilisiert, die Energie von  $xy$  steigt um den doppelten Betrag an. Die Aufspaltung ist als  $\delta_2$  in Abb. 6.2 gekennzeichnet.

Der Effekt ist *größer* auf die  $e_g$ -Orbitale als auf die  $t_{2g}$ -Orbitale, weil die  $e_g$ -Orbitale direkt zu den Liganden gerichtet sind. Beide Effekte sind wesentlich kleiner als  $\Delta_o$ , weil sie sich nur auf eine Störung der oktaedrischen Geometrie beziehen. Somit gilt:

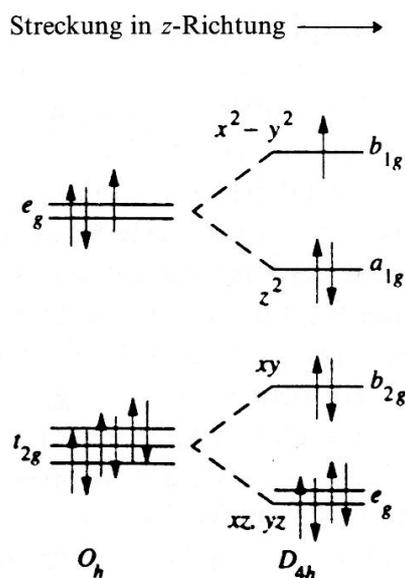
$$\Delta_o \gg \delta_1(e_g) > \delta_2(t_{2g})$$

Die Differenz zwischen  $\delta_1(e_g)$  und  $\delta_2(t_{2g})$  kann man auch im MO-LCAO erklären: Die  $e_g$ -Orbitale haben  $\sigma^*$ -Charakter und ihre Energie reagiert empfindlicher auf die M-L-Distanz als die der  $t_{2g}$ -Orbitale, die M-L- $\sigma$ -nichtbindend sind (wenn sie  $\pi$ -Charakter haben, ist der Effekt trotzdem kleiner, weil  $\pi$ -Effekte kleiner sind als  $\sigma$ -Effekte).

Der Effekt einer Stauchung ist in Abb. 6.2 rechts dargestellt. Die Energie aller Orbitale mit einer  $z$ -Komponente wird *erhöht*. Für die  $e_g$ -Orbitale bleibt die Situation analog – bis auf die Tatsache, dass die Reihenfolge der Energien der  $z^2$ - und  $x^2-y^2$ -Orbitale umgekehrt ist als bei der Streckung, was keinen weiteren Folgen hat. Die  $t_{2g}$ -Orbitale ergeben ein anderes Muster als bei der Streckung, weil die  $(xz,yz)$ -Orbitale wegen der kürzeren Distanz zur axialen Liganden destabilisiert werden. Das  $xy$ -Orbital wird um den doppelten Betrag stabilisiert.

Die Aufhebung der Entartung verursacht einen Energiegewinn, der proportional zu  $\delta_1$  oder  $\delta_2$  ist (Abb. 6.2). Bei der  $d^9$ -Konfiguration ist  $\delta_1$  entscheidend (Abb. 6.3), weil die Entartung die  $e_g$ -Orbitale betrifft.

Abb. 6.3 Triebkraft für strukturelle Verzerrungen in  $d^9$ -Komplexen



Die Bedingung der Entartung ist gleichwertig wie die Aussage, dass der Energiegewinn aus der asymmetrischen Besetzung der Orbitale entsteht, wie z.B.  $a_{1g}^2 b_{1g}^1$  in der  $d^9$ -Konfiguration. Für diese Konfiguration beträgt der Energiegewinn  $\delta_{1/2}$ . Dieser wirkt als Triebkraft der Verzerrung.

Wie oben besprochen ist  $\delta_1$  viel kleiner als  $\Delta_0$ , aber wesentlich grösser als  $\delta_2$ . Deshalb sind nur Entartungen, die die  $e_g$ -Orbitale betreffen, Jahn-Teller-wirksam. Dies trifft nur für die high-spin  $d^4$ - und  $d^9$ -Konfigurationen zu ( $t_{2g}^3e_g^1$  und  $t_{2g}^6e_g^3$ ). In diesen beiden Fällen verursacht die Aufhebung der Entartung der  $e_g$ -Orbitale einen Energiegewinn der gross genug ist, um eine beobachtbare strukturelle Verzerrung zu verursachen.

Konfigurationen wie z. B.  $d^1$  ( $t_{2g}^1e_g^0$ ) sind zwar Jahn-Teller-instabil, die Entartung betrifft aber die  $t_{2g}$ -Orbitale. Da der Energiegewinn wesentlich kleiner ist als für  $d^9$ -Komplexe, beobachtet man in der Regel keine strukturelle Verzerrung. Diese mögen vorhanden sein, sind aber in der Regel kleiner als der experimentelle Fehler, der mit der Messung (z. B. Röntgenstrukturanalyse) verbunden ist.

High-spin  $d^4$ -Komplexe werden typischerweise von Cr(II) und Mn(III) gebildet. Die  $d^9$ -Konfiguration ist bei Cu(II)-Komplexen allgegenwärtig. Die Daten von ausgewählten Komplexen dieser Klassen sind in Abb. 6.4 zusammengefasst.

Abb. 6.4 Einige typische M–L-Abstände im Cu(II), Cr(II)- und Mn(III)-Komplexen

Verbindung	kurze Abstände	$r_M^b$	lange Abstände	$r_M^b$
CuF <sub>2</sub>	4F in 193	122	2F in 227	156
CuF <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	2F in 190 2O in 194	119 121	2F in 247	176
Na <sub>2</sub> CuF <sub>4</sub>	4F in 191	120	2F in 237	166
K <sub>2</sub> CuF <sub>4</sub>	4F in 192	121	2F in 222	151
NaCuF <sub>3</sub>	2F in 188 2F in 197	117 126	2F in 226	155
KCuF <sub>3</sub>	2F in 189 2F in 196	118 125	2F in 225	154
CuCl <sub>2</sub>	4Cl in 230	131	2Cl in 295	196
CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	2Cl in 229 2O in 196	130 123	2Cl in 294	195
CuCl <sub>2</sub> · 2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	2N in 202 2Cl in 228	127 129	2Cl in 305	206
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	4N in 207 <sup>c</sup>	132	2N in 262 <sup>c</sup>	187
CrF <sub>2</sub>	4F in 200	119	2F in 243	172
KCrF <sub>3</sub>	2F in 200	119	4F in 214	143
MnF <sub>3</sub>	2F in 179 2F in 191	108 120	2F in 209	138
K <sub>2</sub> MnF <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O	4F in 183	112	2F in 207	136

In Salzen wie CrF<sub>2</sub>, MnF<sub>3</sub> und CuF<sub>2</sub> sind die Oktaederlücken des Fluorids-Gitter mit den high-spin  $d^4$ -Ionen besetzt, der Jahn-Teller-Effekt verzerrt sie aber: Vier M–F-Abstände sind wesentlich kürzer als die anderen zwei. Molekulare Komplexe zeigen ähnliche Verzerrungen.

Bis anhin wurden Jahn-Teller-Verzerrungen besprochen, die den Grundzustand eines Komplexes betreffen – und somit seine strukturellen Eigenschaften wie z.B. Bindungslängen. Jahn-Teller-Effekte sind aber auch in angeregten Zuständen möglich, wenn diese entartet sind. Eigenschaften eines Komplexes, die von angeregten Zuständen abhängen, werden dann dadurch beeinflusst.

Das typische Beispiel dafür sind die Elektronenspektren von Komplexen, weil die Zahl und Energie der Übergänge (und somit der Banden) von der Zahl und Energie der angeregten Zuständen abhängt. Diese Beziehung wird im nächsten Abschnitt vertieft.

## 6.4 Jahn-Teller-Verzerrungen und Elektronenspektren

Elektronisch entartete Zustände sind Jahn-Teller-instabil und können spontan eine Verzerrung eingehen, die die Entartung aufhebt und die Energie senkt (siehe oben).

In der Interpretation der Elektronenspektren muss man berücksichtigen, dass nicht nur der Grundzustand (GZ) Jahn-Teller-verzerrt sein kann, sondern auch der angeregte Zustand (AZ). Ein typisches Beispiel ist das Elektronenspektrum von  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  (siehe Kap. 3.4), das eine aufgespaltene Bande zeigt:

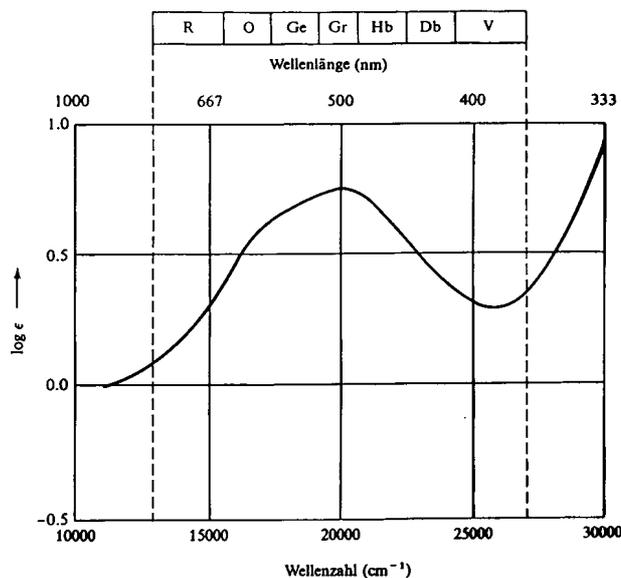
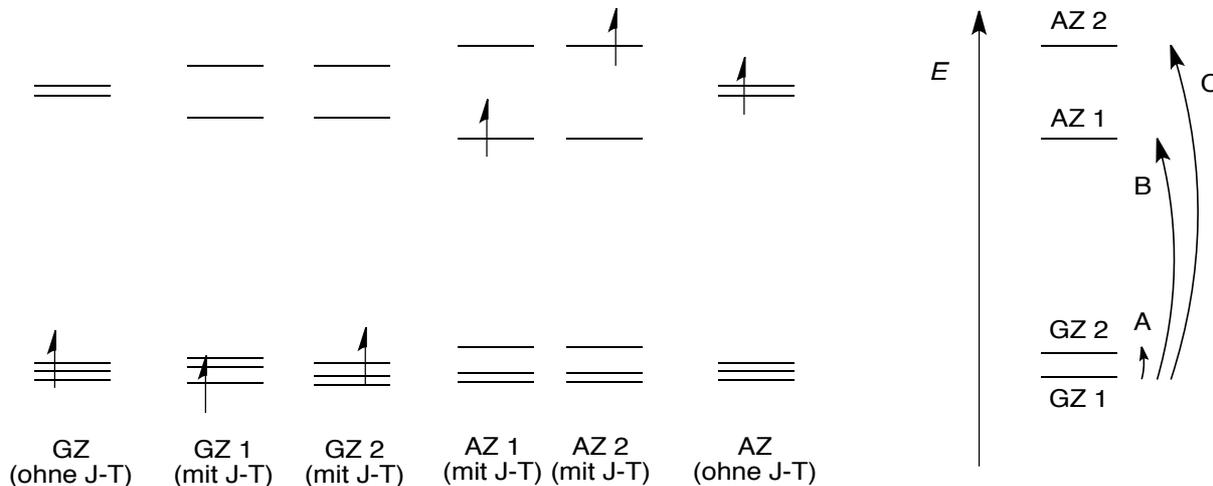


Abb. 11.7 Elektronenspektrum einer 0.1 M wässrigen Lösung von  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Die Buchstaben über dem Spektrum geben die Farbe an, die der jeweiligen Wellenlänge entspricht (rot, orange, gelb, grün, hellblau, dunkelblau, violett). Nach H. Hartmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1956, 284, 153.

Das  $\text{Ti}^{\text{III}}$ -Ion ist  $d^1$  und sein  $t_{2g}^1 e_g^0$ -GZ ist nur schwach Jahn-Teller instabil, weil die Entartung die  $t_{2g}$ -Orbitale betrifft (siehe oben). Der  $t_{2g}^0 e_g^1$  angeregte Zustand ist aber stark Jahn-Teller instabil und seine Verzerrung ist grösser als die des GZ, weil sie von den  $e_g$ -Orbitalen ausgeht:



Der Effekt der Jahn-Teller-Verzerrungen auf die Energie von GZ und AZ sind im oberen Schema dargestellt.

Der Grundzustand spaltet in zwei Niveaus (GZ 1 und GZ 2) auf. Der eigentliche Grundzustand ist GZ 1. Der erste angeregte Zustand ist GZ 2 und seine Energie liegt nur knapp höher, weil die Verzerrung klein ist. Der stark verzerrte  $t_{2g}^0 e_g^1$  angeregte Zustand spaltet in AZ 1 und AZ 2 auf.

Welches sind die Folgen für das Elektronenspektrum? *Im Prinzip* sind anstatt einer Bande drei möglich.

Allerdings ist die Energiedifferenz innerhalb des GZ (mindestens in diesem Fall) sehr klein und der entsprechende  $\text{GZ } 1 \rightarrow \text{GZ } 2$ -Übergang (A im Schema) befindet sich unterhalb vom sichtbaren Bereich. Nur in Komplexen mit stark Jahn-Teller-verzerrten Grundzuständen werden manchmal solche

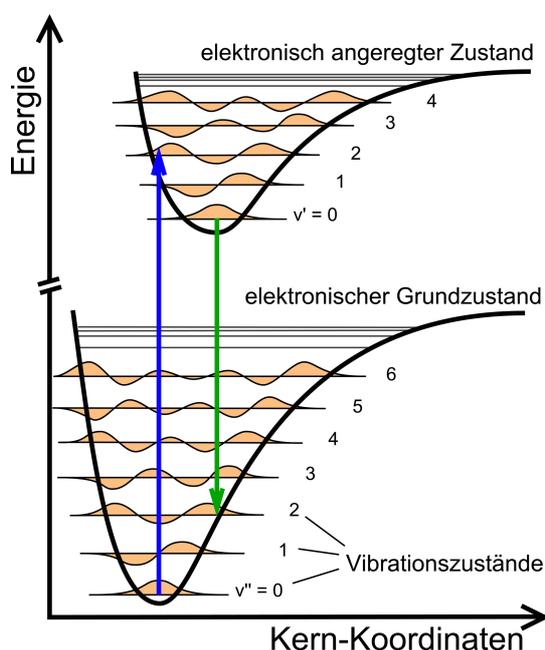
Übergänge beobachtet. Typische Beispiele sind high-spin  $d^4$ -Komplexe, deren  $t_{2g}^3 e_g^1$  GZ sehr stark verzerrt ist.

Demzufolge beobachtet man für  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  nur die GZ  $1 \rightarrow \text{AZ } 1$ - und GZ  $1 \rightarrow \text{AZ } 2$ -Übergänge (B und C), die als breite, in zwei Komponenten aufgespaltene Bande bei etwa  $20'000 \text{ cm}^{-1}$  erscheinen.

Zwei Fragen wurden noch nicht beantwortet: Wieso sind die Banden der Elektronenspektren so breit? Wie entsteht eine Verzerrung des angeregten Zustandes? Diese Themen werden im nächsten Abschnitt besprochen.

## 6.5 Die Struktur der elektronischen Übergänge

Jeder elektronischer Übergang ist mit Schwingungs- und Rotations-Übergängen gekoppelt. Diese sind ebenfalls gequantelt. Nach dem Franck-Condon-Prinzip erfolgt aber die Bewegung der Elektronen viel schneller als die der Kerne. Deshalb werden Elektronenübergänge als senkrechte Linien im Energie/ Koordinaten-Diagramm dargestellt. Man spricht von *vertikalen Übergängen*:



Daraus folgt, dass der Wechsel des elektronischen Zustandes des Komplexes von Änderungen der Schwingungen (und Rotationen) begleitet wird. Hier oben ist eine solche gezeichnet, andere sind aber ebenfalls möglich. Da jeder vertikale Übergang eine unterschiedliche Energie besitzt, bestehen die Banden der Elektronenspektren aus vielen solchen Übergängen mit ähnlicher Energie, die als Geflecht erscheinen. Deshalb sind UV-VIS-Banden breit.

Anders als hier oben dargestellt, existieren für einen im angeregten Zustand Jahn-Teller-verzerrten Komplex zwei Kurven mit unterschiedlicher Energie für die zwei Strukturen AZ 1 und AZ 2. Da die Unterschiede relativ klein sind, liegen die Kurven nah beieinander. Deshalb verursachen Jahn-Teller-Verzerrungen breite Banden als Überlappung von nicht aufgelösten Komponenten.

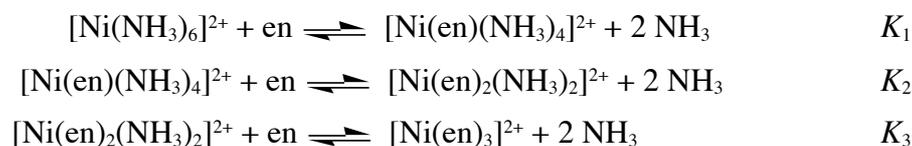
Jahn-Teller-Verzerrungen können auch die Reaktivität der Komplexe beeinflussen. Das typische Beispiel betrifft Chelat-Komplexe von  $\text{Cu}(\text{II})$ , die in der Folge besprochen werden. Zuerst wird der Chelat-Effekt rekapituliert.

## 6.6 Chelat-Effekt

Chelatringe erhöhen die Stabilität von Komplexen erheblich. Diese Stabilisierung wird als *Chelat-Effekt* bezeichnet. Im Wesentlichen handelt es sich um einen Entropie-Einfluss, der allen Chelat-

Systemen gemeinsam ist, oft wird aber eine zusätzliche Stabilisierung durch eine negative Enthalpieänderung beobachtet.

Man betrachte die stufenweise Substitution zweier einzähnigen  $\text{NH}_3$ -Liganden durch den zweizähnigen Liganden Ethylendiamin (en) im Komplex  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ :



Da die Ni–N-Bindungen für Ammoniak und Ethylendiamin sehr ähnlich sind, erwartet man keine nennenswerte Enthalpieänderung für diese Reaktion. Anhand der thermodynamischen Daten für die Bildung von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  und  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  aus  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  in Abb. 6.5 kann man den Chelat-Effekt quantifizieren (Daten aus: R. D. Hancock, A. E. Martell, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, 6, 237):

Abb. 6.5 Thermodynamische Komponenten des Chelat-Effekts bei Ni(II)- und Cu(II)-Komplexen

Ammoniakkomplexe	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	Ethylendiamin-komplexe	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	Chelat-Effekt			
								$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S^b$	$33.4n$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	-29.0	-33	-12	$[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	-41.9	-38	17	-12.9	-5	29	33
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-46.3	-65	-63	$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-77.2	-77	12	-30.9	-11	74	67
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	-51.8	-100	-163	$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	-101.8	-117	-42	-50.0	-17	121	100
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	-44.7	-46	-4	$[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	-60.1	-55	25	-15.5	-8	29	33
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-74.2	-92	-58	$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-111.8	-107	29	-37.6	-15	88	67

Die Tabelle zeigt, dass die freien Standardbildungsenthalpien ( $\Delta G^0$ ) für alle en-Komplexe negativer sind als die der Amin-Komplexe. Somit sind die  $K_1$ -,  $K_2$ - und  $K_3$ -Werte für die Bildung von  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  aus  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  grösser als 1. Die  $\Delta H^0$  und  $\Delta S^0$ -Werte für die Bildung der  $\text{NH}_3$ - und en-Komplexe aus den Aquakomplexen ermöglichen es, den Beitrag des Chelat-Effekts an  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  und  $\Delta S^0$  zu berechnen (siehe rechte Spalte). Diese Daten zeigen, dass der Chelat-Effekt v.a. durch Entropieeffekte verursacht wird. Dies wird in der Folge näher besprochen.

Die Substitution von einem einzähnigen Liganden durch einen Chelatliganden entfernt ein Teilchen (en) aus der Lösung und liefert zwei ( $\text{NH}_3$ ) dazu:



Somit steigt die Entropie in der Lösung um  $33 \text{ J K}^{-1}$  pro en-Ligand, der koordiniert ( $n$  ist die Zahl der Chelatringe):

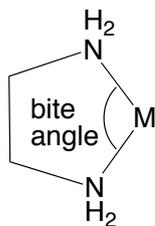
$$\Delta S = n R \ln [\text{H}_2\text{O}] = n R \ln 55.5 = 33.4 n \text{ J K}^{-1}$$

Bei  $T = 300 \text{ K}$  ist der Entropie-Beitrag zur freien Enthalpie (pro Chelatring):

$$\Delta G(\text{Chelat}) = -T\Delta S = -(300 \text{ K}) \times (33.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 10.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Dies stimmt mit den Daten in der Tabelle überein und zeigt, dass der Entropie-Beitrag zum Chelat-Effekt der grösste ist. Trotzdem ist auch eine enthalpische Komponente zugegen. In der Tat beobachtet man mit gleichen Donoren L kürzere M–L-Abstände mit Chelat- als mit einzähnigen Liganden. Dies spricht dafür, dass die M–L-Bindungen in Chelat-Komplexen stärker sind.

In Chelat-Liganden bestimmt der Abstand zwischen den koordinierenden Atomen eine charakteristische Spannweite, die *bite angle* genannt wird:

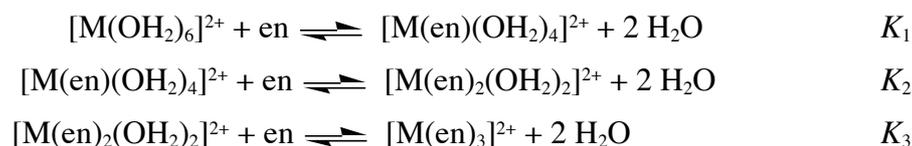


Der *bite angle* bestimmt u.a. die sterischen Ansprüche des Liganden. So ist 1,3-bis(diphenylphosphino)propan (dppp) mit einem *bite angle* von  $95^\circ$  sperriger als 1,2-bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) (*bite angle* =  $86^\circ$ ).

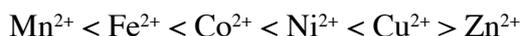
## 6.7 Jahn-Teller Verzerrungen und Stabilität der Chelatkomplexe

Der Chelat-Effekt wirkt in der Regel stabilisierend, *ausser* wenn Jahn-Teller-Verzerrungen ins Spiel kommen. In der Tat schränkt der Chelat-Ring in einem Komplex das Ausmass der möglichen Verzerrung des Oktaeders ein, was zu einer Destabilisierung des Komplexes führt.

Ein Beispiel für den Widerstreit zwischen der Stabilisierung durch den Jahn-Teller-Effekt und den geometrischen Zwängen eines Chelat-Liganden findet man bei den Ethylendiamin-Komplexen von Cu(II). Die zweiwertigen Ionen der meisten Übergangsmetalle bilden Komplexe mit Ethylendiamin (en) durch stufenweisen Ersatz von Wasser:

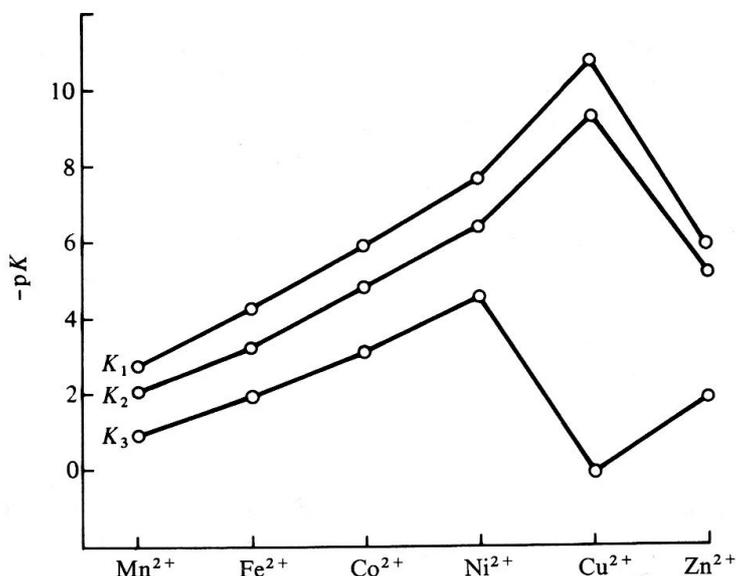


Die Werte der Stabilitätskonstanten  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  zeigen einen leichten Stabilitätsanstieg mit wachsender Ordnungszahl von Mn(II) bis zum Ni(II). Die Logarithmen der Stabilitätskonstanten für die schrittweise Bildung der 1:1, 1:2 und 1:3-Komplexe mit Ethylendiamin nach obigen Reaktionen sind in Abb. 6.6 aufgetragen. Diese sog. *Irving-Williams-Reihe* beschreibt den Trend für die Stabilität der en-Komplexe folgender Metalle:



Allgemein beobachtet man einen Anstieg der Stabilität aller Komplexe in dieser Reihe, weil die Ionenradien von Mn(II) zu Zn(II) kleiner werden.

Abb. 6.6 *Irving Williams-Reihe für Ethylendiamin-Komplexe von Mn(II) bis zum Ni(II)*



Wegen Ligandenfeld-Effekten ist aber die Abnahme der Ionenradien nicht monoton, wie in 3.26 besprochen. So sind die high-spin  $d^6$ - bis  $d^8$ -Konfigurationen wegen der Besetzung der  $t_{2g}$ -Orbitale besonders stabil: Die entsprechenden Ionenradien sind kleiner (Abb. 3.12) und die Fe(II)-, Co(II)- und Ni(II)-Komplexe stabiler als erwartet (Abb. 6.6).

Bei Cu(II) beobachtet man eine zusätzliche Stabilisierung, die durch die Elektronenkonfiguration nicht erklärbar ist – ausser man berücksichtigt den Jahn-Teller-Effekt. So sind die Stabilitätskonstanten für  $[\text{Cu}(\text{en})(\text{OH}_2)_4]^{2+}$  und  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ ,  $K_1$  und  $K_2$ , grösser als erwartet und  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  bemerkenswert unbeständig.

Die Erklärung dafür ist, dass die Jahn-Teller-Verzerrung *trans*- $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$  stabilisiert, in dem sich die beiden *trans*-ständigen Aqua-Liganden etwas vom Kupfer-Ion entfernen, während die beiden Chelat-Ringe der en-Liganden relativ unverändert bleiben und kurze Cu–N-Bindungen bilden. Eine ähnliche Verzerrung ist in  $[\text{Cu}(\text{en})(\text{OH}_2)_4]^{2+}$  ebenfalls möglich. Der Energiegewinn durch diese Jahn-Teller-Verzerrung des  $d^9$  Cu(II)-Ions erklärt, wieso die mono- und bis-substituierten en-Komplexe besonders stabil sind.

Im Gegensatz dazu ist beim  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  keine tetragonale Verzerrung möglich, ohne dass wenigstens zwei Chelatringe deformiert werden. Demzufolge wird  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  nicht gebildet (Abb. 6.5 und 6.6).

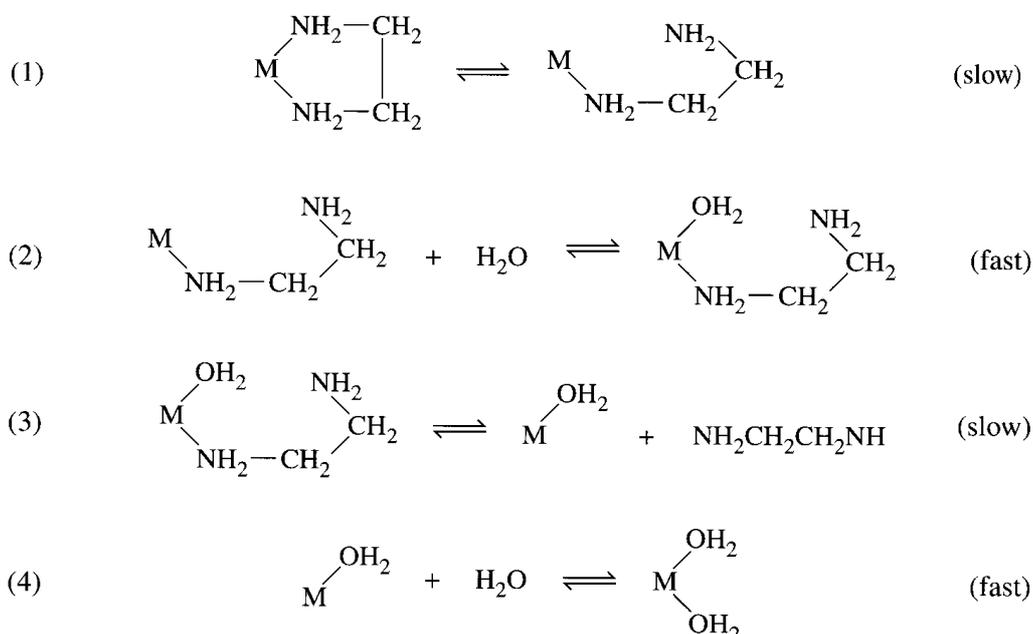
## 6.8 Kinetik und Chelat-Effekt

Der Chelat-Effekt beeinflusst nicht nur thermodynamische sondern auch kinetische Grössen. So werden chelierende Liganden langsamer substituiert als einzähnige Liganden. Dafür gibt es zwei Gründe: 1) Der Chelat-Ligand ist stärker gebunden als ein einzähniger Ligand und 2) die Umkehrreaktion vom ersten Schritt (1 in Abb. 6.7) ist sehr wahrscheinlich.

Der erste Grund folgt aus der enthalpischen Stabilisierung des Chelat-Komplexes, die in 6.6 besprochen wurde: Der Chelat-Ring verstärkt die M–L-Bindung, die dann langsamer aufgelöst wird. Dies ist ein typischer Effekt, der im Grundzustand wirkt (mehr zu diesem Thema weiter unten).

Der zweite Grund ist statistischer (und somit entropischer) Natur: Nach dem ersten Dissoziationschritt (1) bleibt der Donor des Chelat-Liganden in der Nähe des Metall-Ions. Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit, dass er wieder koordiniert (Umkehrreaktion), grösser als die Wahrscheinlichkeit, dass ein Wasser-Molekül aus der Lösung das Metall-Ion angreift (Schritt 2 in Abb. 6.7).

Abb. 6.7 Einzelschritte der Substitution eines Chelat-Liganden



Im Gegensatz dazu werden einzählige Liganden nach Schritt (1) schnell an die Lösung verloren, was ihre Substitution wesentlich beschleunigt.

Beide, thermodynamische und kinetische, Effekte erschweren die Entfernung von mehrzähligen Liganden aus ihren Komplexen. Dies sollte man in der Syntheseplanung berücksichtigt werden!

## 6.9 Mechanismen von Substitutionsreaktionen an Metallkomplexen

Die Mechanismen von Substitutionsreaktionen an Metallkomplexen können nach Langford und Gray in drei Klassen eingeteilt werden, um die aus kinetischen Studien gewonnenen Einblicke in die Reaktionsmechanismen systematisch zu ordnen (C. H. Langford, H. B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, W. A. Benjamin, Inc., Reading, 1966).

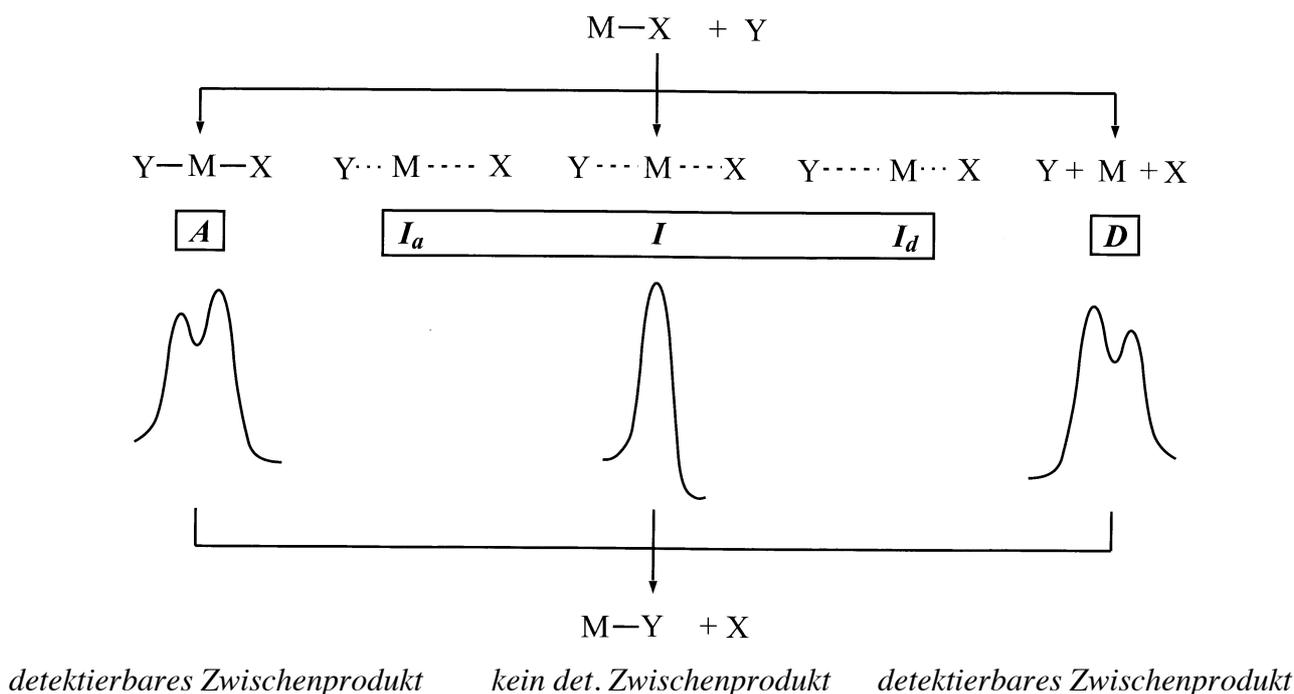
Die Einteilung erfolgt nach der relativen Bedeutung der *M–Y-Bindungsbildung* gegenüber dem *M–X-Bindungsbruch* im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die beiden Extrema sind der *assoziative (Anlagerungs-)Mechanismus (A)* und der *dissoziative (Abspaltungs-)Mechanismus (D)* (Abb. 6.8).

Beim *assoziativen Mechanismus A* wird die Bindung *M–Y* vollständig gebildet, bevor die Bindung *M–X* gelöst wird (links in Abb. 6.8). Daraus entsteht ein *Y–M–X-Zwischenprodukt* und die dazugehörigen Übergangszustände (*M–Y-bond-making* links bzw. *M–X-bond-breaking* rechts). In diesem Fall wird die Reaktionsgeschwindigkeit *r* stark von der Konzentration des *Y-Nucleophils* beeinflusst.

Beim *dissoziativen Mechanismus D* ist die Bindung *M–X* vollständig gelöst, bevor die Wechselwirkung mit der eintretenden Gruppe *Y* beginnt. Somit wird eine *Y + M + X-Zwischenstufe* gebildet, die eine niedrigere Koordinationszahl als Edukt und Produkt aufweist, sowie die dazugehörigen Übergangszustände (*M–X-bond-breaking* links bzw. *M–Y-bond-making* rechts) (rechts in Abb. 6.8). Hier hängt *r* nicht von *[Y]* ab.

*D* und *A* Mechanismen sind die Extrema der möglichen Reaktionsformen. In vielen Fällen verlaufen jedoch die Entfernung der austretenden und die Annäherung der eintretenden Gruppe konzertiert, so spricht man von einem *Interchange-Mechanismus I*. Dieser Austauschmechanismus beinhaltet lediglich einen einzigen Übergangszustand und keine Zwischenstufe (Abb. 6.8, Mitte).

Abb. 6.8 Mechanismen-Typen für die Substitution an Metallkomplexen



In der Praxis findet man eher asymmetrische Situationen.

Wenn das Nucleophil Y die Reaktion unterstützt, ohne dass dabei ein Zwischenprodukt beobachtet wird, spricht man von *assoziativen Austausch* (*associative interchange*) oder  $I_a$ -Mechanismus. Die M–Y-Bildung ist wichtiger als die Spaltung der M–X-Bindung: Die M–Y-Bindung bildet sich, bevor die M–X-Bindung vollständig gelöst ist.

Wenn die Abgangsgruppe zu einem Zeitpunkt vollständig abgespalten wird, an dem die M···Y-Interaktion noch sehr schwach ist, spricht man von *dissoziativen Austausch* (*dissociative interchange*) ( $I_d$ ). In diesem Fall reagiert die Abgangsgruppe X sehr empfindlich auf Annäherung der eintretenden Gruppe Y, sodass die M–X-Bindung schon sehr stark gelockert wird.

Die Fälle  $I_a$  und  $I_d$  repräsentieren ein Kontinuum mechanistischer Möglichkeiten zwischen den Extremfällen A und D. Im A-Mechanismus ist das Minimum auf der Energie-Kurve ausgeprägt: Die Konzentration des Zwischenproduktes ist gross genug für seine spektroskopische Beobachtung. Wird das Minimum flacher, nimmt die Konzentration des Zwischenproduktes ab.

Anhand von Abb. 6.8 kann man sich anschaulich das ganze Spektrum der Mechanistischen Typen in feinen Abstufungen vorstellen: Vom linken Extrem (A) nach rechts nimmt die Tendenz von Y ab, die M–Y-Bindung *vor der Auflösung der M–X-Bindung* vollständig zu bilden. Links vom I-Mechanismus ist das *bond-building event* wichtiger als das *bond-breaking event*. Die Konzentration des Nucleophils [Y] beeinflusst merklich die Reaktionsgeschwindigkeit, der Effekt nimmt aber von links nach rechts ab.

Beim reinen Interchange-Mechanismus sind *bond-building* und *bond-breaking events* gleich wichtig: Die Bildung der M–Y-Bindung und die Auflösung der M–X-Bindung erfolgen zeitgleich. Die Kurve zeigt kein Minimum: Es gibt kein Zwischenprodukt, nur einen Übergangszustand.

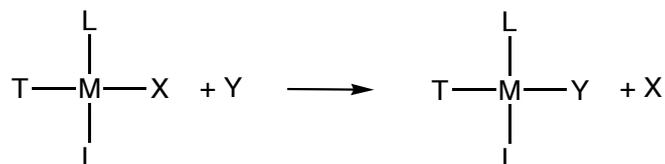
Rechts davon wird das *bond-breaking event* wichtiger: Allmählich wird wieder ein Zwischenprodukt stabiler. Anders als bei  $I_a$ , wo seine Koordinationszahl um 1 grösser ist als im Edukt, ist im  $I_d$  die Koordinationszahl um 1 niedriger. Im D-Extremfall ist das Minimum tief genug, um das ungesättigte Zwischenprodukt zu beobachten. An diesem Punkt hat [Y] keinen Einfluss mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

In der Koordinationschemie sind die meisten Mechanismen entweder  $I_a$  oder  $I_d$ . Da die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  durch Natur und Konzentration des Nucleophils in beiden A und  $I_a$  Mechanismen beeinflusst wird, geben kinetische Untersuchungen nicht immer eindeutige mechanistische Informationen. Deshalb ist es meistens unerlässlich, mechanistische *Hypothesen* durch mehrere unabhängige Beobachtungen zu untermauern. Ein typisches Vorgehen wird in den nächsten Abschnitten gezeigt.

## 6.10 Nucleophile Substitution bei quadratisch-planaren Komplexen

Der Mechanismus der nucleophilen Substitution bei quadratisch-planaren Komplexen ist ein Klassiker der Koordinationschemie und eignet sich besonders gut zur Illustration der Ansätze, die in den mechanistischen Untersuchungen verwendet werden. Vor dieser Vertiefung soll daran erinnert werden, dass *Mechanismen* immer *Vorschläge* sind, die *angenommen* werden, wenn sie alle *Beobachtungen ohne Widersprüche erklären können*.

Die allgemeine Reaktion für die Substitution bei quadratisch-planaren Komplexen lautet:



Der Komplex *trans*-[MXY(L)<sub>2</sub>] ist typischerweise ein d<sup>8</sup>-Ion, z.B. Pd(II) oder Pt(II). Die Liganden X und Y sind entweder anionisch oder neutral (deshalb wird die Ladung der Komplexe nicht angegeben). Ein wichtiges allgemeines Merkmal dieser Reaktionen ist, dass sie *stereospezifisch* verlaufen

(d.h., die *trans* bzw. *cis* Stereochemie des Komplexes bleibt in der Reaktion erhalten). Diesen Befund muss der mechanistische Vorschlag erklären.

Das experimentelles Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$r = -\frac{d[\text{MTL}_2\text{X}]}{dt} = k_1[\text{MTL}_2\text{X}] + k_2[\text{MTL}_2\text{X}][\text{Y}] \quad (1)$$

Das Gesetz enthält somit einen Term 1. Ordnung und einen 2. Ordnung (die Bedeutung des 1. Ordnung-Terms wird weiter unten erläutert).

Wenn die Reaktion unter *pseudo*-1. Ordnung-Bedingungen durchgeführt wird (d.h. in Gegenwart eines Überschusses des Nucleophils Y), kann man Gl. (1) als Gl. (2) umschreiben:

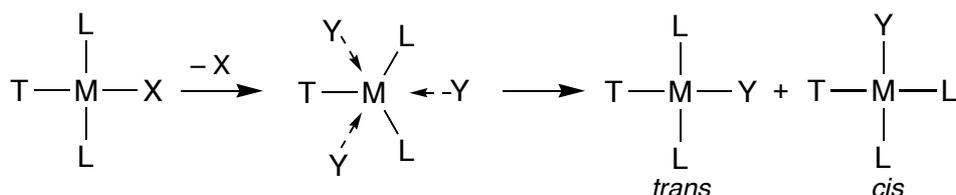
$$r = (k_1 + k_2[\text{Y}])[\text{MTL}_2\text{X}] = k_{\text{exp}}[\text{MTL}_2\text{X}] \quad (2)$$

wobei  $k_{\text{exp}}$

$$k_{\text{exp}} = k_1 + k_2[\text{Y}] \quad (\text{s}^{-1}) \quad (3)$$

Eine weitere Bedingung für die Gültigkeit von Gl. (2) und (3) ist, dass die Rückreaktion langsam ist.

Der Term 2. Ordnung weist auf einen assoziativen Reaktionsmechanismus hin ( $A$  oder  $I_a$ ). Der Term 1. Ordnung könnte man als dissoziative Komponente deuten. Dies würde aber der Stereospezifität der Reaktion widersprechen (die Reaktion gibt 100 % *retention of configuration*). In einer dissoziativen Reaktion würde man in der Addition ans dreifach koordinierte Fragment die stereochemische Information verlieren (Basolo, Pearson *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley, 1967, S. 376):

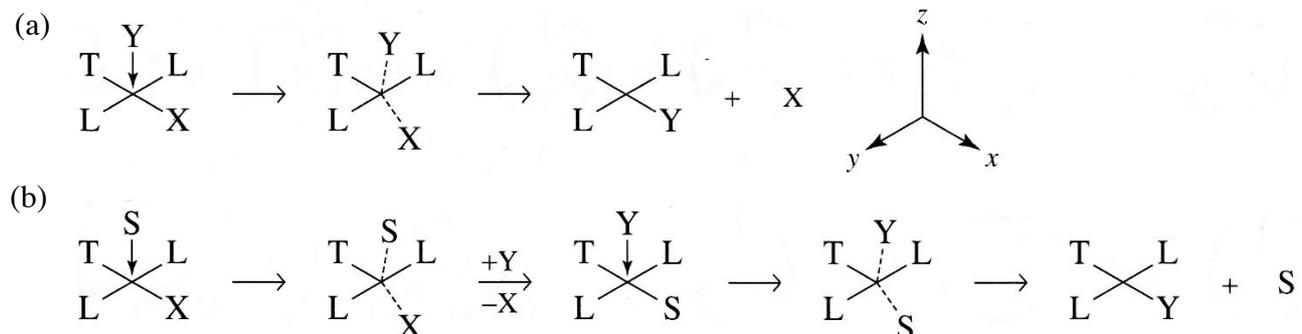


Eine alternative Erklärung für den Term 1. Ordnung wird im nächsten Abschnitt dargestellt.

## 6.11 Vorgeschlagener Mechanismus

Der vorgeschlagene Mechanismus ist *interchange* assoziativ ( $I_a$ ) und besteht aus eine Hauptkomponente (a in Abb. 6.9), in der die X-Abgangsgruppe direkt durchs Y-Nucleophil substituiert wird.

Abb. 6.9 Hauptmechanismus (a) und zusätzliche Unterstützung durchs Lösungsmittel (b)



Zusätzlich dazu kann das Lösungsmittel (S für *solvent*) die Substitution unterstützen (*solvent assistance*), in dem ein S-Molekül X vertreibt mit einem analogen  $I_a$ -Mechanismus (b in Abb. 6.9).

Dies ist zwar denkbar, weil diese Reaktionen in polaren Lösungsmitteln (z.B.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) durchgeführt werden. Da aber Methanol hart und somit ein schlechter Ligand für weiche Metall-Ionen ist, wird es sehr schnell vertrieben. Daher läuft der zweite Schritt in Abb. 6.9 (b) schneller ab als der erste, der

somit geschwindigkeitsbestimmend ist. Da Y erst im zweiten, schnellen Schritt wirkt, hängt die Geschwindigkeit des Zweigs (b) des Mechanismus nicht von [Y] sondern nur von der Lösungsmittel-Konzentration ab:

$$r = -\frac{d[\text{MTL}_2\text{X}]}{dt} = k'[\text{MTL}_2\text{X}][\text{S}] + k_2[\text{MTL}_2\text{X}][\text{Y}]$$

Da aber [S] konstant ist, hat der  $k_1$ -Term des Geschwindigkeitsgesetzes die 1. Ordnung-Form:

$$k'[\text{S}] = k_1$$

Die Beobachtung, dass Reaktionen in stärker nucleophilen Lösungsmitteln schneller ablaufen, untermauert die Rolle des Lösungsmittels.

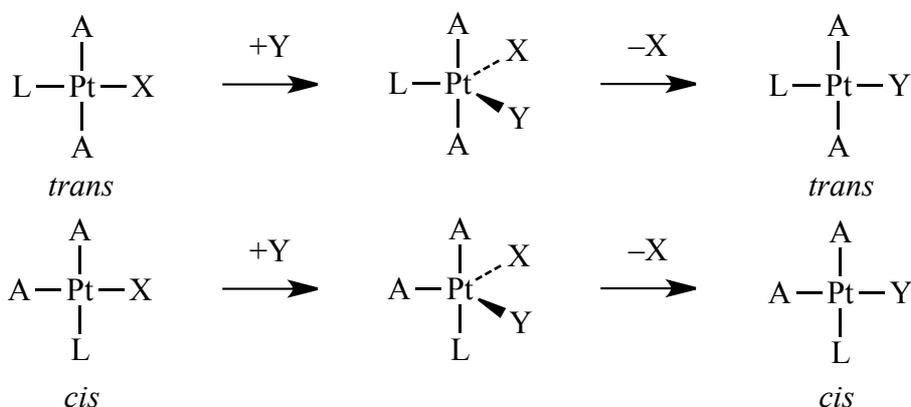
Diese und weitere Beobachtungen unterstützen den mechanistischen Vorschlag in Abb. 6.9:

1. Die Reaktion ist stereospezifisch (*trans*-Komplexe geben *trans*-Komplexe, *cis*-K. geben *cis*-K.).
2. Fünffach-koordinierte  $d^8$  Komplexe sind bekannt.
3. Die Art und Konzentration von Y beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit.
4. Die Aktivierungsparameter  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta V^\ddagger$  sind im Einklang mit einem assoziativen Mechanismus.
5. Sterische Effekte sind im Einklang mit einem assoziativen Mechanismus.

## 6.12 Stereochemie

Die Stereospezifität der Reaktion lässt sich durch einen kurzlebigen fünffach koordinierten Übergangszustand erklären (in der Mitte von Abb. 6.10). Man betrachte zuerst den *trans* Komplex in Abb. 6.10 links:

Abb. 6.10 Substitution über einen trigonal-bipyramidalen Übergangszustand



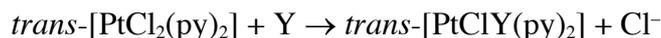
In dieser Darstellung greift Y das Pt(II)-Ion von oben an. Man beachte, dass quadratisch-planare Pt(II)-Komplexe 16 VE besitzen und somit koordinativ ungesättigt sind. Das  $p_z$ -Orbital des Metalls ist unbesetzt, liegt entlang der Richtung des Angriffs und wirkt daher als LUMO.

Während des nucleophilen Angriffs entlang der  $z$ -Achse fängt eine Umordnung der Liganden in der  $x,y$ -Ebene an: Y fällt Richtung  $x,y$ -Ebene und X verlässt dieselbe Ebene in die Richtung der  $z$ -Achse (*trans* zur Y-Angriffsrichtung). Daraus entsteht ein trigonal-bipyramidaler *Übergangszustand*, der kurzlebig ist (bzw. sein muss, siehe 6.23). Sobald Y die  $x,y$ -Ebene erreicht hat, ist die Konfiguration des Komplexes bestimmt: Y befindet sich *trans* zu L (wie X vor der Reaktion). Das gleiche Vorgehen mit dem *cis* Komplex (oben im Bild) zeigt, dass auch die *cis* Konfiguration erhalten bleibt.

## 6.13 Kinetik: Effekt des Nucleophils

Die Kinetik der Substitution an quadratisch-planaren Komplexen wurde ausführlich für *trans*- $[\text{PtX}_2(\text{L})_2]$  unter *pseudo*-1.-Ordnung-Bedingungen untersucht.

Ein typisches Beispiel ist:

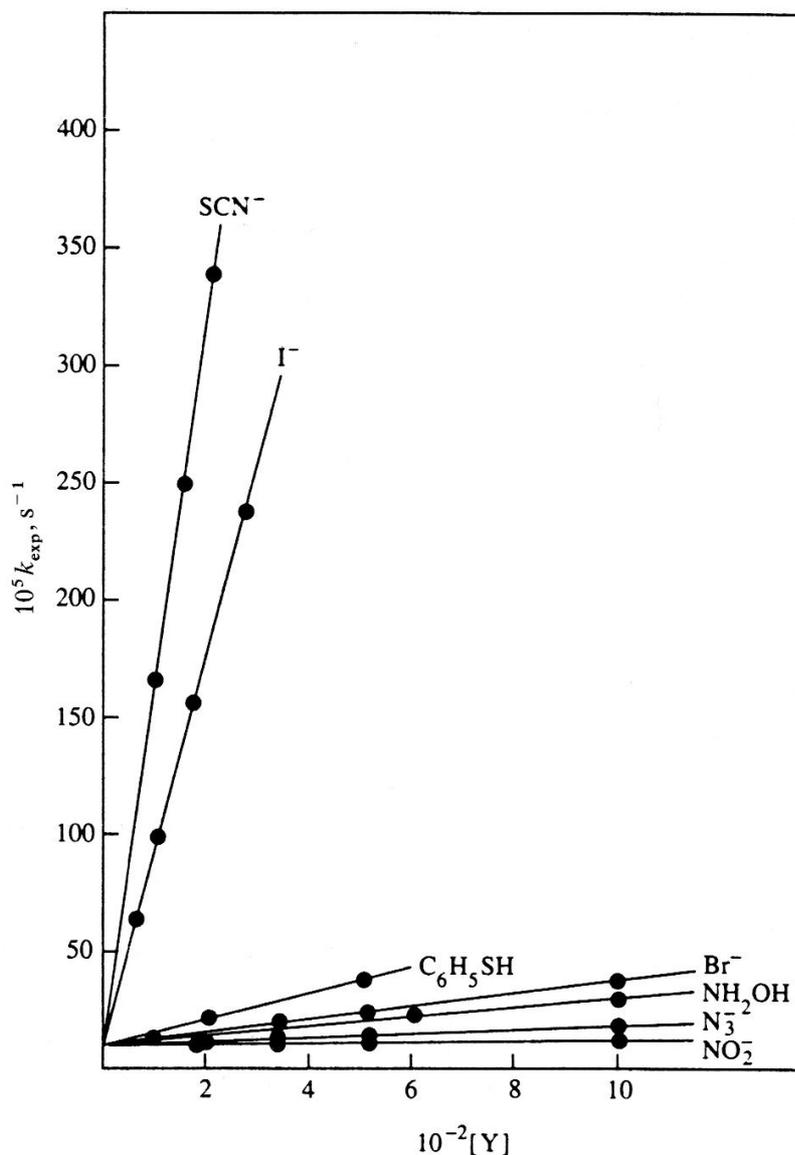


Das Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$r = (k_1 + k_2[\text{Y}])[\text{Komplex}] = k_{\text{exp}}[\text{Komplex}]$$

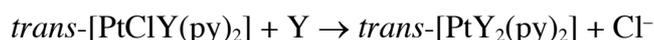
wobei Komplex =  $[\text{PtCl}_2(\text{py})_2]$  und  $k_{\text{exp}} = k_1 + k_2[\text{Y}]$  ( $\text{s}^{-1}$ ). Als Nucleophil Y wurden die Liganden in Abb. 6.11 verwendet. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) sind als Funktion der Konzentration des Nucleophils Y in Methanol bei  $30^\circ\text{C}$  aufgetragen (nach U. Belluco, L. Cattalini, F. Basolo, A. Turco, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 241.  $\text{PPh}_3$ -Daten aus: R. G. Pearson, H. Sobel, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 319):

Abb. 6.11 Geschwindigkeitskonstanten als Funktion



Der  $k_2$ -Term weist auf einen  $A$ - oder  $I_a$ -Mechanismus hin, weil  $k_2$  von der Natur und Konzentration des Nucleophils Y beeinflusst wird.

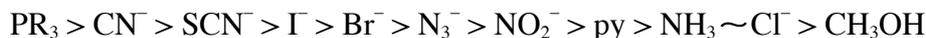
Da die Reaktion in Gegenwart eines Y-Überschusses durchgeführt wurde (*pseudo*-1.-Ordnungsbedingungen), folgt auf den ersten, langsamen Reaktionsschritt ein schneller:



Die zweite Substitution ist aber kinetisch irrelevant, weil sie schneller ist als die erste (Chlorid hat den niedrigsten *trans*-Effekt in der Y-Reihe, siehe später).

Der Effekt von Art und Konzentration des Nucleophils Y auf  $k_{exp}$  bestätigt, dass die nucleophile Substitution mit einer assoziativen Komponente verläuft. (Dass der Mechanismus  $I_a$  ist, wird vom Effekt der Abgangsgruppe gezeigt, siehe 6.13).

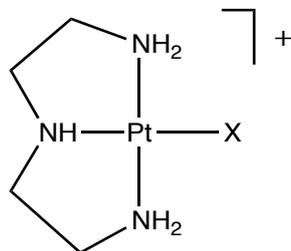
Die Trends in Abb. 6.11 sind im Einklang mit der Tatsache, dass Platin(II) weich ist und somit bevorzugt mit weichen *entering groups* (Nucleophile) reagiert. Die Geschwindigkeit nimmt in der Reihe ab:



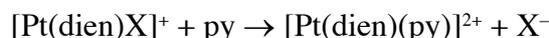
Die obere Reihe zeigt, dass weiche Nucleophile schneller reagieren (somit ist die Reaktion unter Grenzorbital-Kontrolle).

### 6.13 Kinetik: Effekt der Abgangsgruppe

Der Effekt der Abgangsgruppe X auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde mit dem dreizähligen dien-Liganden untersucht:



Es wurde festgestellt, dass die Geschwindigkeit der Reaktion von  $[PtX(dien)]^+$  von der Natur von der Abgangsgruppe X abhängt:



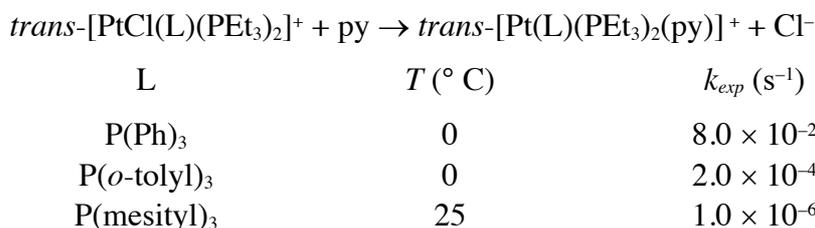
$X^-$	$k_2$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )
$NO_3^-$	sehr schnell
$Cl^-$	$5.3 \times 10^{-3}$
$Br^-$	$3.5 \times 10^{-3}$
$I^-$	$1.5 \times 10^{-3}$
$N_3^-$	$1.3 \times 10^{-4}$
$SCN^-$	$4.8 \times 10^{-5}$
$NO_2^-$	$3.8 \times 10^{-6}$
$CN^-$	$2.8 \times 10^{-6}$

Die kinetischen Daten zeigen, dass harte Liganden sehr schnell substituiert werden. Da Pt(II) weich ist, kann man annehmen, dass harte Abgangsgruppen X (z.B.  $Cl^-$ ) schwächere Pt–X-Bindungen bilden als weiche (z.B.  $CN^-$ ). Somit kann man die Beschleunigung der Reaktion bei harten Abgangsgruppen als Grundzustand-Effekt einstufen: Die Spaltung der schwächeren M–X-Bindung braucht weniger Energie und verläuft schneller (nach F. Basolo, H. B. Gray, R. G. Pearson *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4200).

Weiche Abgangsgruppen werden langsamer substituiert als harte. Der Effekt der Abgangsgruppe X umfasst einen Bereich von 3 Grössenordnungen und ist somit viel kleiner als der des Nucleophils Y, dessen Bereich 6 Grössenordnungen umfasst. Trotzdem ist die Beobachtung des Effektes der Abgangsgruppe X sehr aufschlussreich: Da die Auflösung der M–X-Bindung kinetisch relevant ist, *muss* der Mechanismus eine *interchange*-Komponente besitzen. Für rein assoziative Mechanismen (A) erwartet man keinen Effekt der Abgangsgruppe auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

## 6.14 Sterische Effekte

Die sterischen Effekte des Liganden *trans* zur Abgangsgruppe X auf die Substitutionsgeschwindigkeit wurden untersucht. Dafür wurden verschiedentlich substituierte Phosphine verwendet, die einen ähnlichen *trans*-Effekt besitzen:



Sperrige Liganden (L) verlangsamen die Reaktion deutlich, was auf hohe sterische Hinderung im Übergangszustand hindeutet. Dies ist im Einklang mit einem assoziativen Mechanismus. Wenn der Mechanismus *D* oder *I<sub>d</sub>* wäre, würden sperrige Liganden die Reaktion beschleunigen, weil sie niedrigere Koordinationszahlen begünstigen.

## 6.15 Aktivierungsparameter $\Delta S^\ddagger$ und $\Delta V^\ddagger$

Thermodynamische Daten geben ebenfalls Einblick in die Natur des Übergangszustandes. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt in erster Linie von der Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  ab. Wichtiger für die Frage eines dissoziativen oder assoziativen Mechanismus sind jedoch die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  und das Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger$ .

Das Aktivierungsvolumen beschreibt die Änderung des Gesamtvolumens der Edukte im Übergangszustand der Reaktion  $[\text{MX}(\text{L})_n] + \text{Y} \rightarrow [\text{MY}(\text{L})_n] + \text{X}$ . Ist der Mechanismus *assoziativ*, ist das Volumen des Übergangszustandes *kleiner* als die Summe der Volumina von  $[\text{MX}(\text{L})_n]$  und Y. In *dissoziativen* Mechanismen ist das Volumen des Übergangszustandes *grösser*.

In seiner genauen Definition ist  $\Delta V^\ddagger$  das partielle molare Volumen des Übergangszustandes minus die partiellen molaren Volumina der Edukte. Das Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger$  wird aus der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken bestimmt. Für seine Berechnung kann man die van't Hoff-Gleichung

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V^0}{RT} \quad (4)$$

anpassen. Diese gilt für Gleichgewichte, deren Konstante mit den kinetischen Konstanten der Hin- und Rückreaktion geknüpft ist:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (5)$$

Wenn man den Prozess zwischen Edukten und Übergangszustand betrachtet, kann man schreiben:

$$\left( \frac{\partial \ln k_1}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (6)$$

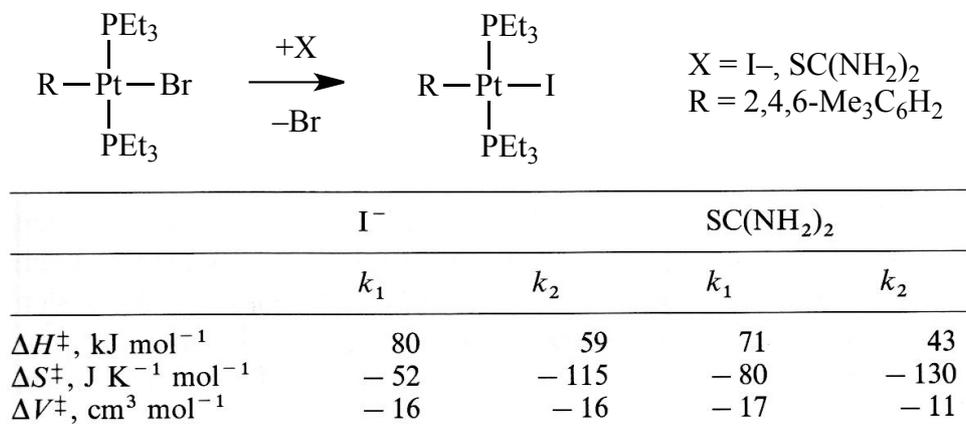
wobei  $\Delta V^\ddagger$  das Aktivierungsvolumen für die Hinreaktion ist. Nach Gl. (6) bestimmt  $\Delta V^\ddagger$ , wie stark sich die Geschwindigkeit der Hinreaktion mit dem Druck ändert. Die Integration von Gl. (6) zwischen  $P_1$  und  $P_2$  ergibt:

$$\Delta V^\ddagger = \frac{RT \ln(k_2 / k_1)}{P_1 - P_2} \quad (7)$$

Aus den  $k$ -Werten bei  $P_1$  und  $P_2$  ( $k_1$  bzw.  $k_2$ ) erhält man den Wert für das Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger$ .

Als Beispiel sind in Abb. 6.12 die Aktivierungsparameter für die Reaktion von *trans*-[PtBr(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit Iodid und mit Thioharnstoff in Methanol zusammengefasst (nach R. van Eldik, D. A. Palmer, H. Kelm, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 572). Die  $k_1$ - und  $k_2$ -Werte beziehen sich auf Zweige (a) und (b) des Mechanismus (siehe Abb. 6.9 und Gl. 3).

Abb. 6.12 Aktivierungsparameter für die Reaktion:

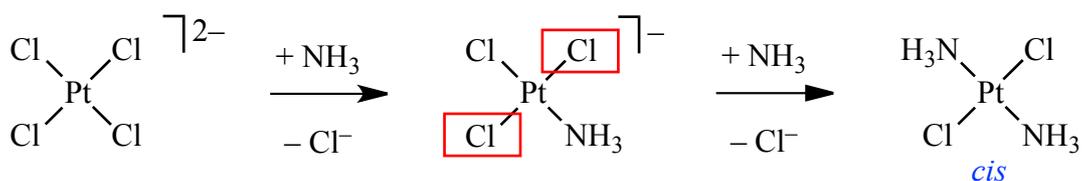


Beide Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger$  und Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  sind negativ und zwar für beide Zweige des Mechanismus (Abb. 6.9). Die Abnahme der Entropie wird für einen Übergangszustand erwartet, in dem zwei Teilchen zusammenkommen. Das geringere Volumen des Übergangszustandes ist charakteristisch für eine Assoziation. Beide Beobachtungen unterstützen die Annahme, dass die Reaktion über eine Assoziation verläuft.

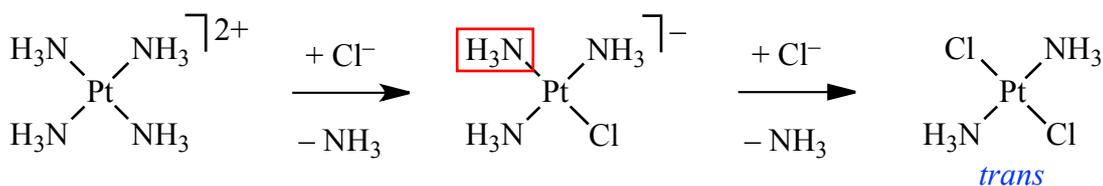
### 6.16 Der *trans*-Effekt

Die Art des Liganden *trans* zur Abgangsgruppe X beeinflusst die Geschwindigkeit der Substitution stark. Der *trans*-Effekt definiert man als der Effekt eines Liganden auf die Geschwindigkeit der Substitution des *trans* stehenden Liganden.

Qualitativ lässt sich der *trans*-Effekt eines Liganden aus der Stereochemie der Produkte einstufen. Die Reaktion von [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> mit Ammoniak ergibt *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Die Stereochemie der Reaktion wird in der zweiten Stufe bestimmt. Obwohl im Prinzip der zweite NH<sub>3</sub>-Ligand entweder ein Cl<sup>-</sup> *trans* zu Chlorid oder das Cl<sup>-</sup> *trans* zu NH<sub>3</sub> substituieren kann, wird *nur cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] gebildet:



Dies bedeutet, dass Chlorid die Substitution in die *trans*-Stellung zu sich selbst dirigiert. Somit hat Cl<sup>-</sup> einen grösseren *trans*-Effekt als NH<sub>3</sub>. Die Reaktion von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> mit Chlorid bestätigt dies, weil daraus nur *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] entsteht:

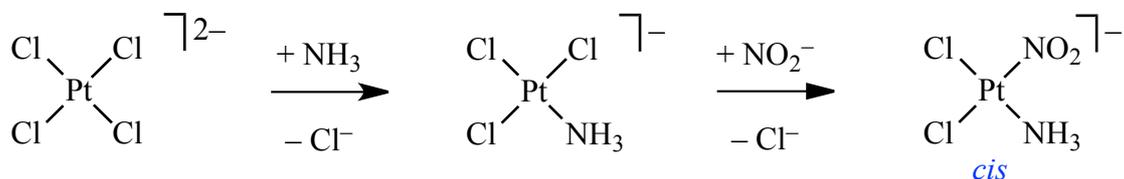


Da Chlorid eine grössere *trans*-dirigierende Wirkung hat als NH<sub>3</sub> (einen grösseren *trans*-Effekt), wird der Ammin-Ligand *trans* zu Chlorid substituiert (und nicht einer der beiden *trans* zu NH<sub>3</sub>).

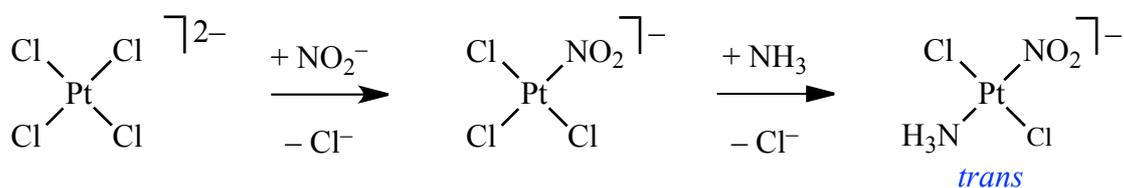
Der *trans*-Effekt kann in der Synthese genutzt werden, um *selektiv* ein Isomer herzustellen. Als Beispiel betrachte man  $[\text{PtCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_2]$ , der aus  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  zugänglich ist. Bekannt ist, dass der *trans*-Effekt der Liganden nach der folgenden Reihe zunimmt:



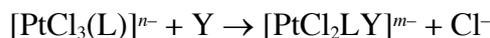
Wenn man  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  zuerst mit  $\text{NH}_3$  (1 Äquiv) und dann mit Nitrit (1 Äquiv) versetzt, bildet sich das *cis* Produkt, weil die Chlorido-Liganden im Zwischenprodukt die Substitution durch Nitrit in die *trans* Stellung dirigiert:



Wird aber die Reihenfolge umgekehrt, hat Nitrit im Zwischenprodukt den höheren *trans*-Effekt als Chlorid, was zur selektiven Bildung des *trans*-Isomers führt:

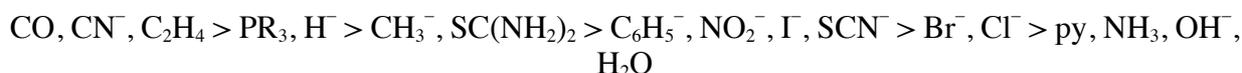


Quantitativ wurde der *trans*-Effekt vieler Liganden in verschiedenen Reaktionen bestimmt. Für die Komplexe  $[\text{PtCl}_3(\text{L})]^-$  sind die Geschwindigkeiten der Substitutionen von Aqua durch Chlorid (relativ zu  $\text{H}_2\text{O}$ ) (nach L. I. Elding, O. Groning, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1872):



L	relative Geschwindigkeit
$\text{H}_2\text{O}$	1
$\text{NH}_3$	200
$\text{Cl}^-$	330
$\text{Br}^-$	3000
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	$2 \times 10^6$
$\text{C}_2\text{H}_4$	$10^{11}$

Die Einordnung der Liganden nach ihrer *trans*-dirigierenden Wirkung ergibt die entsprechende *trans*-Effekt-Skala:



Nach den vielen Liganden-Einstufungen, die bis anhin besprochen worden, fällt in dieser Reihenfolge auf, dass starke  $\pi$ -Akzeptoren einen starken *trans*-Einfluss besitzen, gefolgt von starken  $\sigma$ -Donoren. Die Verknüpfung zwischen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Eigenschaften der Liganden wird in den nächsten Abschnitten vertieft. Zuerst ist aber eine wichtige Warnung angesagt.

### 6.17 *trans*-Effekt und *trans*-Einfluss: Unterschied und Verknüpfung

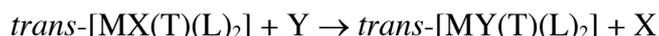
Eine sehr häufige Verwechslung ist die zwischen *trans*-Effekt und *trans*-Einfluss.

Der *trans*-Einfluss wurde im Abschnitt 4.39 definiert als das Mass, in dem ein Ligand die Bindung in der *trans* Stellung schwächt. Somit ist er ein *Effekt im Grundzustand* und somit *thermodynamisch*. Der *trans*-Einfluss erscheint in allen Komplexen, in denen zwei Liganden *trans* zueinanderstehen, so wie in oktaedrischen und quadratisch-planaren Komplexen. In quadratisch-pyramidalen Komplexen

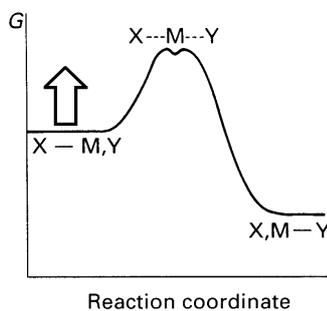
sind *trans*-basale Liganden davon betroffen, oder die *trans*-diaxialen Liganden von trigonal-bipyramidalen Komplexen. Für die Bestimmung des *trans*-Einflusses dürfen nur Grundzustandseigenschaften verwendet werden (z.B. Bindungslängen und NMR-Kopplungskonstanten).

Der *trans*-Effekt ist die Fähigkeit eines Liganden, die Substitution des *trans*-stehenden Liganden in quadratisch-planaren Komplexen zu beschleunigen. Der *trans*-Effekt ist somit ein *kinetischer* Effekt und hängt von der Höhe der Aktivierungsenergie der Reaktion ab. Wie in der Folge besprochen, ist der *trans*-Effekt typisch von quadratisch-planaren Komplexen, weil er aus der Struktur des Übergangszustand für die Substitutionen an diesen Komplexen entsteht.

Trotz dieser fundamentalen Unterschiede existiert eine Verknüpfung zwischen *trans*-Einfluss und *trans*-Effekt in quadratisch-planaren Komplexen. Man betrachte die Substitutionsreaktion:



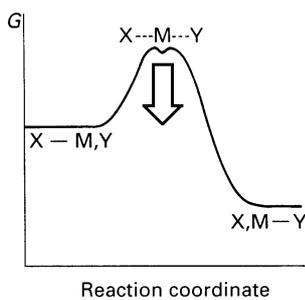
Wenn der Ligand T, der *trans* zu X steht, einen hohen *trans*-Einfluss besitzt, wird er die M–X-Bindung schwächen. Dieser Effekt destabilisiert den Grundzustand und mindert dabei die Aktivierungsenergie:



Fall (a)

Obwohl der Effekt *thermodynamischer Natur* ist, hat er auch *kinetische* Folgen, weil die geschwächte M–X-Bindung schneller aufgespalten wird. Somit neigen Liganden mit starkem *trans*-Einfluss dazu, einen ausgeprägten *trans*-Effekt auszuüben (siehe nächsten Abschnitt).

Der *trans*-Effekt kann aber ausschliesslich den Übergangszustand stabilisieren:



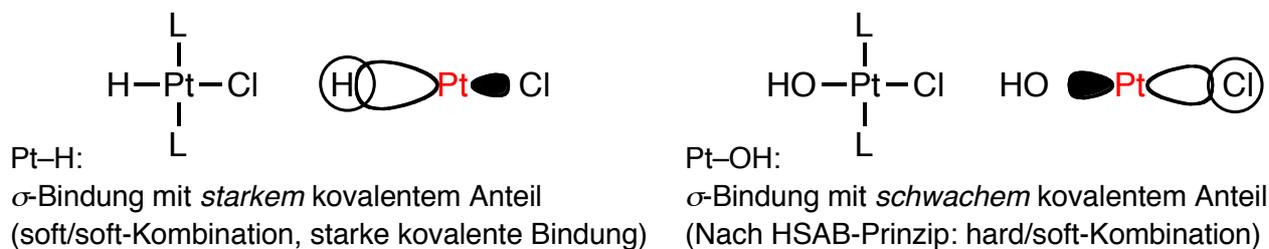
Fall (b)

Verschiedene Kombinationen dieser Effekte werden in der Folge besprochen.

## 6.18 Starke $\sigma$ -Donoren

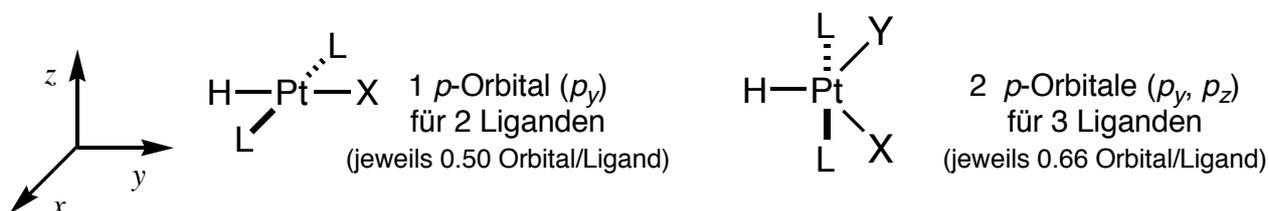
Wie in 4.38 und 4.39 besprochen besitzen Liganden mit starken  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften einen ausgeprägten *trans*-Einfluss. Somit schwächen sie die M–X-Bindung in der *trans*-Stellung (Fall (a) oben), reduzieren die Aktivierungsenergie und beschleunigen daher die Substitution von X durch Y. Dieser ist eindeutig ein Effekt im Grundzustand.

Als Beispiele betrachte man die Komplexe *trans*-[PtHCl(L)<sub>2</sub>] und *trans*-[PtCl(OH)(L)<sub>2</sub>]. Hydrid hat einen stärkeren *trans*-Einfluss als Hydroxid (siehe Abschnitt 4.39). Die starke Pt–H- $\sigma$ -Bindung beansprucht das *p*-Orbital des Platins für sich und schwächt die Pt–Cl-Bindung, wie unten links dargestellt:



In *trans*-[PtCl(OH)(L)<sub>2</sub>] ist die Pt-Cl-Bindung stärker als in Hydrid Komplex, weil Hydroxid einen kleineren *trans*-Einfluss besitzt als Hydrid (oben rechts). Deshalb begünstigt dieser *Effekt im Grundzustand* die Substitution von X im Hydrid-Komplex. Dies ist aber nur die halbe Geschichte (siehe unten).

Starke σ-Donoren üben einen Effekt auch im Übergangszustand der Substitution an quadratisch-planaren Komplexen. Im Grundzustand von *trans*-[PtHCl(L)<sub>2</sub>] teilen sich Hydrid und X ein *p*-Orbital (z.B. *p<sub>y</sub>*) (unten links). Das *p<sub>x</sub>*-Metallorbital bleibt unbenutzt:



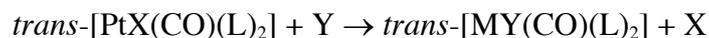
Im trigonal-bipyramidalen Übergangszustand ist auch das *p<sub>x</sub>*-Metallorbital an den M-L-Bindungen beteiligt. Demzufolge steht dem Hydrid-Liganden im Übergangszustand einen grösseren Anteil an Metallorbitalen zur Verfügung als im Grundzustand (siehe oben rechts).

Daraus folgt, dass eine starke kovalente σ-Bindung (z.B. Pt-H, Pt-CH<sub>3</sub>) vom Wechsel von quadratisch-planar zu trigonal-bipyramidal profitiert, weil sie einen grösseren Anteil des *p*-Orbitals nutzen kann. Dadurch wird der Übergangszustand stabilisiert!

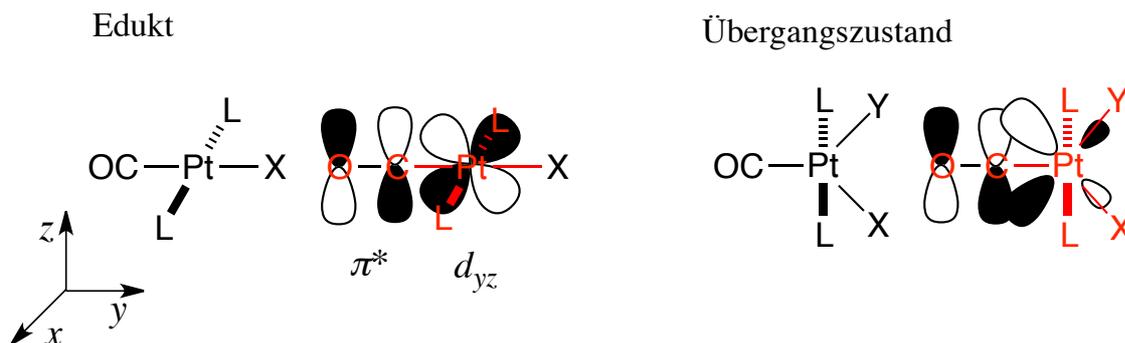
Man soll beachten, dass beide Effekte (Destabilisierung des Grundzustandes und Stabilisierung des Übergangszustandes) die Aktivierungsenergie *E<sub>a</sub>* senken.

### 6.19 Starke π-Akzeptoren

Liganden mit starken π-Akzeptor-Eigenschaften haben den grössten *trans*-Effekt, weil sie den Übergangszustand stark stabilisieren. Dies wird anhand von *trans*-[PtX(CO)(L)<sub>2</sub>] illustriert:



Im quadratisch-planaren Edukt (unten links) erfolgt die π-Rückbindung aus der Überlappung zwischen dem besetzten *d<sub>yz</sub>*-Orbital und einem unbesetzten π\*-Orbital des CO-Moleküls. Im *thp*-Übergangszustand (unten rechts) wird dasselbe *d*-Orbital durch die σ-Wechselwirkung zwischen Metall und den X- und Y-Liganden verformt:



Durch diese sog. *Rehybridisierung* im Übergangszustand dehnt sich das  $yz$ -Orbital in Richtung CO aus. Seine Energie steigt an, weil es gegenüber X und Y  $\sigma$ -antibindend wird. Seine verbesserte Überlappung mit CO und seine höhere Energie führen zu einer stärkeren  $\pi$ -Rückbindung, die den Übergangszustand stabilisiert. Somit lässt der Strukturwechsel von quadratisch-planar zu trigonal-bipyramidal die Pt–CO-Bindung erstarren.

## 6.20 Sind $\sigma$ - oder $\pi$ -Effekte am grössten?

Es wurde in Abschnitten 6.18 und 6.19 gezeigt, dass beide starke  $\sigma$ -Donoren und  $\pi$ -Akzeptoren ausgeprägte *trans*-Effekte verüben. Die *trans*-Effekt-Skala zeigt, welche Art von Effekt (entweder  $\sigma$  oder  $\pi$ ) grösser ist.

Die *trans*-Einfluss-Skala zeigt, in welcher Reihenfolge die  $\sigma$ -Donation (und somit die kovalente  $\sigma$ -Bindungsstärke abnimmt (siehe Abschnitte 4.39 und 4.40):



Die  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften nehmen wie folgt ab:



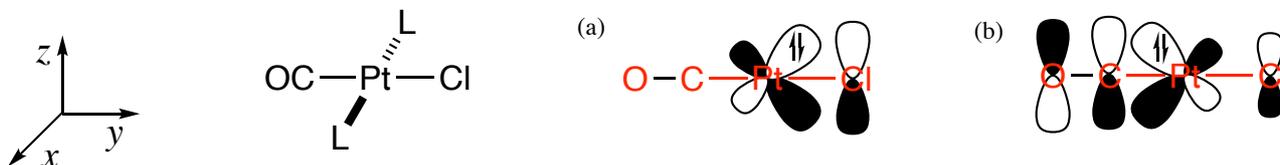
Die experimentelle *trans*-Effekt-Reihe ist:



Es fällt auf, dass starke  $\pi$ -Akzeptoren die grössten Werte für den *trans*-Effekt zeigen. Am anderen Extrem der Reihe findet man  $\pi$ -Donoren. Alkyl- und Hydrid-Liganden haben ebenfalls einen beachtlichen *trans*-Effekt, kommen aber nicht an starke  $\pi$ -Akzeptoren wie CO oder Ethen heran. Somit kann man schliessen, dass der grösste kinetische Effekt aus der Stabilisierung des trigonal-bipyramidalen Übergangszustands durch  $\pi$ -Akzeptoren entstammt (bzw. aus seiner Destabilisierung durch  $\pi$ -Donoren). Eine weitere Beobachtung, die diese Schlussfolgerung unterstützt, wird im nächsten Abschnitt besprochen.

## 6.21 Push-pull-Wechselwirkung

Wenn X ein  $\pi$ -Donor (z.B. Chlorid) ist, wird der Komplex *trans*-[PtCl(CO)(L)<sub>2</sub>] durch eine sog. *push-pull interaction* stabilisiert. Die besetzten Chlorid-Orbitale mit  $\pi$ -Symmetrie ( $p_z$  und  $p_x$ , nur  $p_z$  ist hier unten dargestellt) überlappen mit den ebenfalls besetzten  $d$ -Metall-Orbitale  $yz$  (und  $xy$ , nicht dargestellt). Daraus entsteht das Pt–Cl- $\pi$ -bindende Orbital (a) und das Pt–Cl- $\pi$ -antibindende Orbital (b):



Weil beide  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Orbitale besetzt sind, würde diese sog. 4-Elektronen- $\pi/\pi$ -Interaktion keine Stabilisierung bringen. Da aber CO (ein starker  $\pi$ -Akzeptor) sich in der *trans* Stellung befindet, überlappt das besetzte Pt–Cl- $\pi^*$ -Orbital (b), das vorwiegend aus dem  $yz$ -Metall-Orbital besteht, mit dem  $\pi^*$ -System von CO.

Die entstehende  $\pi$ -Rückbindung ist besonders effektiv. Dies kann man aus zwei Arten erkennen, der Energie und der Form der Orbitale. *Energie*: Die  $\pi$ -Donation vom Chlorid zum Metall destabilisiert die  $yz$ - und  $xy$ -Orbitale und mindert daher die Energiedifferenz zwischen den Metall-Orbitalen und den  $\pi^*$ -Orbitalen des CO-Liganden. Daher verbessert sich deren Überlappung. *Form*: Im Pt–Cl- $\pi^*$ -

Orbital (b) befindet sich eine Knotenfläche zwischen Metall und Chlorid. Diese verformt die Wellenfunktion weg vom Chlorid in Richtung CO. Diese Ausdehnung der Wellenfunktion verbessert die Überlappung mit den CO- $\pi^*$ -Orbitale. Dies ist wieder ein Beispiel der Verknüpfung zwischen Form (und somit Überlappung) und Energie der Orbitale.

## 6.22 Stereochemical (Non)rigidity

Wie oben besprochen verläuft die Substitution an quadratisch-planaren Komplexen stereospezifisch. Dies ist aber nur möglich, weil der Übergangszustand sehr kurzlebig ist und zum Produkt zerfällt, bevor eine Umbildung stattfinden kann. In der Tat sind fünffach koordinierte Komplexe typischerweise konfigurationell nicht starr. Diese Eigenart hat Folgen für bestimmte quadratisch-planare Komplexe wie unten besprochen. Zuerst aber eine Übersicht der häufigsten Koordinationszahlen.

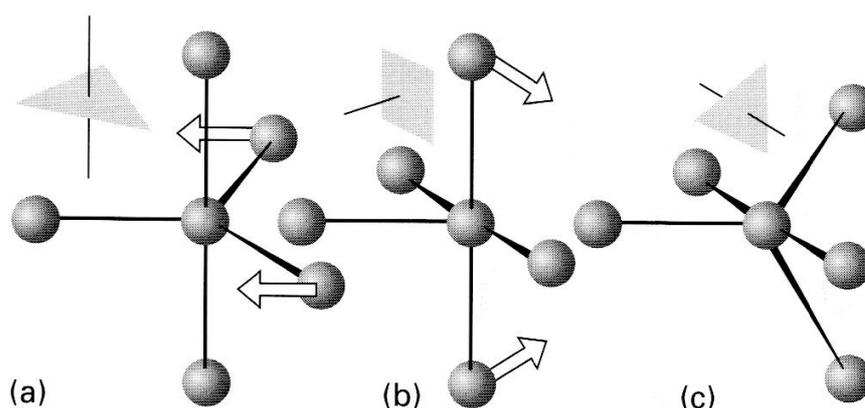
Alle Komplexe mit Koordinationszahl gleich 4, also entweder tetraedrische oder quadratisch-planare, besitzen stabile Konfigurationen. Somit sind Enantiomere bei tetraedrischen und *cis/trans*-Isomere bei quadratisch-planaren Komplexen konfigurationell stabil (mindestens bei Raumtemperatur).

Die Konfiguration von oktaedrischen Komplexen  $[ML_6]$  ist ebenfalls stabil. Auch hier kann man Iso- und Enantiomere isolieren. Ein Teilausnahme stellen Dihydride des Typs *cis*- $[MH_2(L)_4]$  dar. Diese gehen häufig just oberhalb Raumtemperatur dynamische Prozesse ein, in denen die *cis* liegenden Hydrid-Liganden ausgetauscht werden. Die Beteiligung eines ( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>)-Komplexes als Übergangszustand wurde ebenfalls vermutet.

Anders als für die Koordinationszahlen 4 und 6 besitzen fünffach koordinierte Komplexe  $[ML_5]$  keine stabile Konfiguration. Je nach sterischen und Elektronischen Effekten können fünffach koordinierte Komplexe entweder quadratisch-pyramidal oder trigonal-bipyramidal sein. Diese zwei Strukturen kann man mit kleinen Bewegungen der Liganden ineinander umwandeln. Ein möglicher Prozess wird im nächsten Abschnitt besprochen.

## 6.23 $[ML_5]$ : Berry-Pseudorotation

Die Berry-Pseudorotation verwandelt einen trigonal-bipyramidalen Komplex in einen quadratisch-planaren und zurück. In diesem Prozess werden die axialen Liganden mit zwei äquatorialen Liganden ausgetauscht. Der Prozess kann folgendermassen dargestellt werden:



In (a) werden zwei äquatoriale Liganden, die einen  $120^\circ$ -Winkel bilden, jeweils um  $30^\circ$  auseinandergezogen. Bilden die M-L-Bindungen einen  $180^\circ$ -Winkel, ist die Struktur quadratisch-pyramidal. Der äquatoriale Ligand von Struktur (a), der sich nicht bewegt, wird zum apikalen Liganden in (b).

Im nächsten Schritt bewegen sich die *trans*-stehenden Liganden, die in (a) auf der Achse der trigonalen Bipyramide lagen. Der entsprechende L-M-L-Winkel verkleinert sich von  $180^\circ$  auf  $120^\circ$ . Daraus entsteht Struktur (c), die wieder eine trigonale Bipyramide ist. In Struktur (c) liegen aber die Liganden, die in (a) *trans*-diaxial waren, in der trigonalen Ebene. Zwei der äquatorialen Liganden von (a) besetzen die axialen Stellungen von (c).

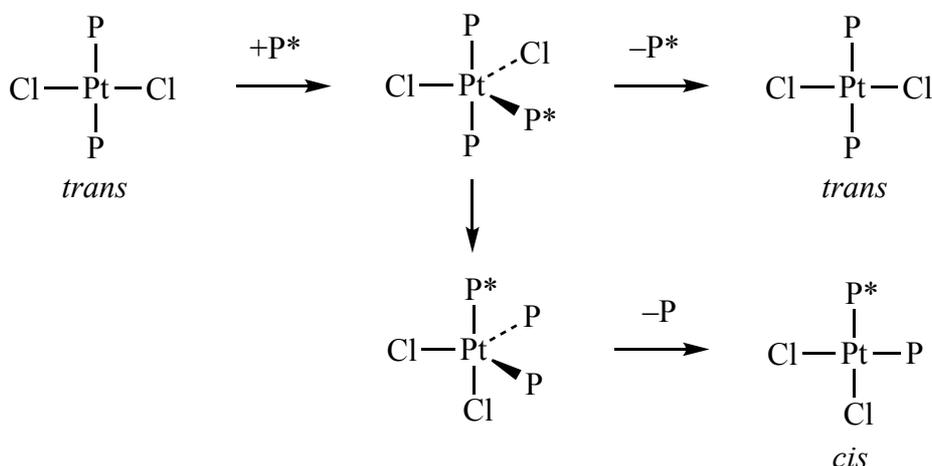
Es ist ersichtlich, dass durch die Berry-Pseudorotation axiale und äquatoriale Liganden in trigonal-bipyramidalen Komplexen ausgetauscht werden. Solche Prozesse können häufig per NMR-Spektroskopie beobachtet werden, weil sie bei tiefer Temperatur auf der spektroskopischen Zeitskala langsam sind.

## 6.24 Isomerisierung von $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$

Es wurde schon in Abschnitt 6.22 erwähnt, dass die Substitution an quadratisch-planaren Komplexen stereospezifisch verläuft, weil der Übergangszustand sehr kurzlebig ist und zum Produkt zerfällt, bevor eine Umbildung stattfinden kann. Dies trifft aber nicht immer zu.

Bestimmte Liganden fördern die Bildung von fünffach-koordinierten Komplexen und erhöhen somit die Lebenszeit des Übergangszustandes, der dann zum relativ langlebigen Zwischenprodukt wird. In diesen Fällen beobachtet man Abweichungen von der Stereospezifität der Substitution an quadratisch-planaren Komplexen.

Ein typischer Fall ist die  $\text{PBu}_3$ -katalysierte Isomerisierung von  $\text{trans}-[\text{PtCl}_2(\text{PBu}_3)_2]$ . In Gegenwart von  $\text{PBu}_3$  (auch in Spuren), bildet  $\text{trans}-[\text{PtCl}_2(\text{PBu}_3)_2]$  ein Gemisch aus den  $\text{trans}$  und  $\text{cis}$ -Isomeren. Der trigonal-bipyramidale Komplex  $[\text{PtCl}_2(\text{PBu}_3)_3]$  ist ein Zwischenprodukt (kein Übergangszustand!) und lebt lang genug, um Berry-Pseudorotation zu erleben:



Das  $\text{PBu}_3$ -Molekül, das als Katalysator wirkt, ist mit dem koordinierten  $\text{PBu}_3$  identisch und somit ununterscheidbar (siehe  $\text{cis}$ -Komplex). Aus dem fünffach-koordinierten Zwischenprodukt wird immer  $\text{PBu}_3$  eliminiert. Dies erfolgt aus thermodynamischen Gründen, die nicht weiter besprochen werden. Diese Tatsache ist aber aus der Stöchiometrie der Reaktion ersichtlich.

## 6.25 Schlusswort

Die chemische Bindung in Übergangsmetallkomplexen ist vielfältiger und schwerer fassbar als in Hauptgruppenverbindungen. In der Koordinationschemie ist deshalb das Verständnis der Orbitalstruktur und der elektronischen Effekte unabdingbar.

In diesem Kapitel wurden einzelne Aspekte der Koordinationschemie besprochen, die häufig auftreten und durch elektronische Effekte verursacht werden.

Es sollte aufgefallen sein, dass elektronische Effekte anhand verschiedener Ansätze erklärt werden können. Der Jahn-Teller-Effekt wurde z. B. anhand der KFT behandelt, für die Substitutionen an quadratisch-planaren Komplexen wurde jedoch MO-LCAO eingesetzt. Diese Differenzen haben nur z.T. eine historische Ursache.

Es sollte einleuchten, dass die KFT eine Jahn-Teller-Verzerrung passend beschreibt, dasselbe aber für den *trans*-Effekt nicht zutrifft, weil dazu die  $\pi$ -Effekte berücksichtigt werden müssen. Da die KFT die  $\pi$ -Bindung nicht beschreiben kann, muss MO-LCAO verwendet werden.

Dieses Beispiel verdeutlicht, dass die erlernten Ansätze für die Beschreibung der koordinativen Bindung (VB, KFT, MO-LCAO) eine Werkzeugkiste darstellen, die mit Vernunft und Urteilsvermögen eingesetzt werden muss. In den Übungen werden einige Fälle besprochen, die das Vorgehen darlegen.

Welche Entscheidungskriterien soll man anwenden? Z. B. könnte man denken, dass MO-LCAO immer der beste Ansatz ist, weil diese Methode die genauesten Ergebnisse liefert. Dies stimmt zwar, ist aber in der Praxis häufig irrelevant, wenn es darum geht, schnell und mit dem minimalen Aufwand eine Lösung zu finden. Für viele Probleme ist schon eine schnelle HSAB-Überlegung völlig ausreichend.

Im Allgemeinen gilt es: Je komplizierter das Problem, desto einfacher muss der Lösungsansatz sein.

Und vor Allem: Man sollte immer das Problem aufs Wesentliche zu reduzieren!

7.7.2021