

Inhaltsverzeichnis

1 Valende Bond Theorie	2
1.1 Grundlagen	2
1.2 Mängel des Modells	2
2 Kristallfeld- / Ligandenfeld Theorie	3
2.1 Grundlagen	3
2.2 Aufspaltung am Beispiel der oktaedrische Koordination	3
2.2.1 Aufspaltung	3
2.2.2 Spektrochemische Reihe	3
2.2.3 High spin und low spin Zustände	4
2.3 Ligandenfeldstabilisierungsenergie LFSE	4
2.4 Magnetismus	4
2.5 Farbe von Komplexen	4
2.5.1 Anregung auf höhere Energieniveaus	5
2.5.2 Charge Transfer Übergänge	5
2.6 Tetraederische Komplexe	5
2.7 Quadratisch planare Koordination	5
2.8 Jahn - Teller Effekt	5
3 Molecular Orbital Theorie und Komplexe	7
3.1 π Bindungen	7
3.1.1 Dative π Bindung: Ligand \rightarrow Metall	7
3.1.2 Dative π Bindung: Metall \rightarrow Ligand	7
3.2 Herleitung der Spektrochemische Reihe	7
3.2.1 Zweiatomige Liganden	7
4 Abbildungen	8

Autor: Werner Schwalbach

<http://BiomedizinischeChemie.de>

Diese Zusammenstellung enthält für das 2. Kolloquium in Anorganische Chemie 2 eine Übersicht über Bindungsmodelle und in Bezug auf Komplexe.

Dieses Dokument darf ohne das Einverständnis des Autors nicht in schriftlicher oder anderer Form gegen Bezahlung verbreitet oder auf anderen Seiten veröffentlicht werden.

1 Valende Bond Theorie

1.1 Grundlagen

Bei der Betrachtung der VB-Theorie wird im Folgenden vom einfachsten Fall, der Annäherung zweier Wasserstoffatome, ausgegangen. Es kommt zur Überlappung der beiden Atomorbitale (AOs) unter Bildung eines neuen Molekülorbitals (MOs). In diesem befindet sich ein Elektronenpaar mit antiparallelem Spin, gemäß des PAULI-Verbots, das nunmehr ununterscheidbar zu beiden Atomen gehört. Die Bildung des Elektronenpaares führt zu einer Erhöhung der Ladungsdichte zwischen den beiden Atomorbitalen und damit zu einer Bindung. Diese Bindung ist umso stärker, je mehr Elektronendichte zwischen den Kernen vorhanden ist. Damit die Bindung zustande kommen kann, müssen die Überlappungen der beteiligten Orbitale gleichartig sein d.h. der positive Orbitallappenteil muss mit dem positiven und der negative mit dem negativen überlappen.

(siehe auch Riedel S. 103)

1.2 Mängel des Modells

Im VB-Modell wird eine kovalente Bindung zwischen Zentralteilchen (Z) und Liganden (L) angenommen, wobei die räumliche Anordnung der Liganden durch die Hybridisierung des Zentralteilchens entsteht. Die Bindungen entstehen durch Überlappung von besetzten Ligandenorbitalen mit unbesetzten Orbitalen des Zentralteilchens.

Aus diesem Wege können Komplexgeometrien und magnetisches Verhalten erklärt werden, aber dieses Modell ist nicht in der Lage die Farbigkeit von Komplexen zu erläutern.

2 Kristallfeld- / Ligandenfeld Theorie

Zwischen Ligandenfeld und Kristallfeldtheorie bestehen einige feine Unterschiede. Auf diese wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden und im Folgenden werden beide Begriffe als synonym betrachtet. Für die weitere Betrachtung werden die d-Orbitale herangezogen.

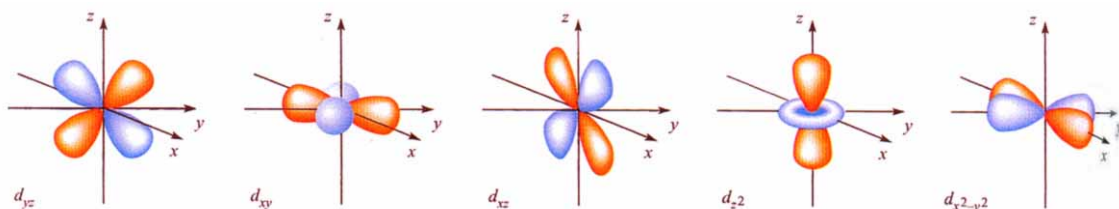


Abbildung 1: Die d-Orbitale (aus *Inorganic Chemistry* von Housecroft und Sharpe)

2.1 Grundlagen

Bei der Ligandenfeldtheorie werden die Wechselwirkungen zwischen den Liganden und den d-Elektronen des Zentralteilchens betrachtet. Es wird angenommen, dass sich die Liganden dem Zentralteilchen entsprechend der Komplexgeometrie annähern und je näher die Liganden sich am Ende an einem d-Orbital befinden, desto ungünstiger ist dies energetisch gesehen. Es kommt zur Abstoßung der d-Elektronen und der Ligandenelektronen. Aus diesem Grund erfolgt eine Aufspaltung der Energieniveaus. Die Orbitale in den höheren Energieniveaus werden als e_g Orbitale bezeichnet und die in auf dem niedrigeren Energieniveau als t_{2g} -Orbitale.

2.2 Aufspaltung am Beispiel der oktaedrische Koordination

Zur Verdeutlichung der Theorie wird die Aufspaltung in einem oktaedrisch korrdinierten Komplex betrachtet. Die Liganden werden an das Zentralteilchen angenähert. Die d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ Orbitale weisen hierbei direkt auf die Liganden und liegen daher energetisch ungünstiger, damit höher und bilden die e_g -Orbitale. Die d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} Orbitale hingegen weisen nicht direkt auf einen Liganden, liegen daher energetisch tiefer und bilden die t_{2g} -Orbitale.

2.2.1 Aufspaltung

Die Aufspaltung im Oktaederfeld besitzt die Größe Δ_O mit dem (willkürlichen) Wert $10 Dq$ (siehe auch Abbildung 2) und die anderen Komplexgeometrien werden relativ dazu angegeben. Δ_T ist zum Beispiel $4/9 \Delta_O$. Bei der Aufspaltung ist der *Schwerpunktsatz* zu beachten:

Bei der Aufspaltung der Energieniveaus muss der energetische Schwerpunkt erhalten bleiben.

Das bedeutet, dass bei voller Besetzung der Orbitale der Energiegewinn gleich Null sein muss. Im Oktaederfeld werden die d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ Orbitale um $6 Dq$ angehoben und die d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} Orbitale um $4 Dq$ abgesenkt. Daraus ergibt sich


$$2 \cdot 6 Dq - 3 \cdot 4 Dq = 0$$

Somit ist der Schwerpunktsatz im oktaedrischen Feld für diese Auspaltung erfüllt.

2.2.2 Spektrochemische Reihe

Die Auspaltung ist zudem abhängig von Zentralteilchen und Art der Liganden. Sie bewirken ein starkes oder schwaches Ligandenfeld und damit eine größere bzw. kleiner Aufspaltung. In einem schwachen Ligandenfeld ist

die Aufspaltung immer größer als in einem starken Feld. Um eine Aussage über die Stärke des Ligandenfeldes machen zu können wird die *Spektrochemische Reihe* oder die MO-Theorie herangezogen. Für letzteres siehe Abschnitt 3.

Liganden	$I^- < Br^- < (NCS)^- < Cl^- < F^- < (OH)^- < (ox)^{2-} \approx H_2O < (NCS)^- < NH_3 < en < (CN)^- \approx CO$
Zentral	$Mn(II) < Ni(II) < Co(II) < Fe(III) < Cr(III) < Co(III) < Ru(III) < Mo(III) < Rh(III) < Pd(II) < Ir(III) < Pt(IV)$
	
	<div style="display: flex; justify-content: space-between; width: 100%;"> schwach stark </div>

2.2.3 High spin und low spin Zustände

Ist die Aufspaltung Δ sehr groß, so ist die Energie, die nötig ist, um die e_g Orbitale zu besetzen größer als die Spinpaarungsenergie. Es werden daher zuerst die Orbitale des t_{2g} Niveaus mit einfachen und dann mit antiparallelem Spin besetzt. Man spricht ab einer d^4 Konfiguration bei diesem Zustand von einem *low spin* Komplex. Ist die Aufspaltung hingegen (sehr) klein, so ist die Energie, die nötig ist, um die t_{2g} -Orbitale zuerst mit antiparallelem Spin zu besetzen größer als zuerst die Orbitale des e_g Niveaus einzeln zu besetzen. Daher spricht man in diesem Fall von einem *high spin* Komplex.

Die Zustände high und low spin treten nur bei den Konfigurationen d^4 bis d^7 auf, da nur in diesen Fällen die Möglichkeit besteht die Orbitale auf zwei verschiedene Möglichkeiten zu besetzen.

2.3 Ligandenfeldstabilisierungsenergie LFSE

Der Schwerpunktsatz besagt, dass der energetische Schwerpunkt erhalten bleiben muss. Dies schließt allerdings keinen Energiegewinn aus, denn nicht jedes Zentralteilchen besetzt d^{10} Konfiguration. Durch das besetzen des abgesenkten t_{2g} Niveaus wird Energie gewonnen. Im Oktaeder wären dies bei d^1 4 Dq, bei d^2 8 Dq, bei d^3 12 Dq etc. Werden die oberen e_g Orbitale besetzt geht allerdings wieder Energie verloren. Im Oktaeder sind dies 6 Dq und bei einer d^4 high spin Besetzung wäre der Energiegewinn nur $3 \cdot 4 - 1 \cdot 6 = 6$ Dq. Der Energiegewinn wird als Ligandenfeldstabilisierungsenergie oder kurz als LFSE bezeichnet.

Mit der LFSE können Komplexgeometrien und bevorzugte Oxidationsstufen eines Metalls erklärt werden. Es wird die Oxidationsstufe und Komplexgeometrie bevorzugt, in der die LFSE den größten Wert annehmen kann. Hierbei ist die Aufspaltung zu berücksichtigen.

2.4 Magnetismus

Magnetismus rührt von der Art der Besetzung der Orbitale mit Elektronen her. Sind nur gepaarte Elektronen vorhanden, zeigt das Ion / Atom / Molekül diamagnetisches¹ Verhalten. Sind ungepaarte Elektronen vorhanden, so ist paramagnetisches Verhalten zu beobachten.

In einem Magnetfeld werden paramagnetische Stoffe hineingezogen und diamagnetische Stoffe herausgestoßen werden. Diesen Sachverhalt macht man sich bei der GOUY-Waage zu Nutzen. Die Probe wird an einem Ende der Waage befestigt und in ein Magnetfeld eingeführt. Auf der anderen Seite der Waage befindet sich eine Skala. An dieser kann das effektive magnetische Moment μ_{eff} abgelesen werden.

Eine andere Methode ist die Betrachtung der Anzahl der ungepaarten Elektronen. Über nachfolgende Formel lässt sich das magnetische Moment berechnen.

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

mit n = Anzahl der ungepaarten Elektronen.

2.5 Farbe von Komplexen

Für die Farbigkeit von Komplexen gibt es zwei Ursachen. Einerseits die Anregung von d-Elektronen auf ein höheres Energieniveau und andererseits Charge Transfer (CT) Übergänge.

¹Eine kleine Merkhilfe: Es liegen nur gepaarte Elektronen vor. Diese kommen immer im „Duo“ vor. Duo klingt ähnlich wie dia

2.5.1 Anregung auf höhere Energieniveaus

Wird ein Elektron auf ein höheres Energieniveau angeregt so emittiert es bei Zurückfallen auf das ursprüngliche Energieniveau ein Photon. Diese d-d Übergänge sind eigentlich (durch die Laport Selection Rule) verboten, finden aber dennoch statt. Die Farbigkeit, die durch solche Übergänge erzeugt wird, ist in der Regel nur schwach und blass.

Es ist zu beachten, dass beim Zurückfallen des Elektrons die zurückgestrahlte Farbe die Komplementärfarbe zum absorbierten Licht ist. Es wird z.B. das rote Spektrum des Lichtes für die Anregung absorbiert. Das emittierte Licht ist beim Zurückfallen dann grün.

2.5.2 Charge Transfer Übergänge

CT-Absorption führt zur Farbigkeit, da durch Absorption eines Lichtquants die Elektronenladung innerhalb des Komplexes übertragen werden kann. Die CT Banden sind meist intensiv und breit, liegen aber nicht immer im sichtbaren Bereich. Farben, die durch CT-Übergänge entstehen sind in der Regel sehr intensiv, wie z.B. die tiefviolette Farbe des Permanganations MnO_4^- zeigt. Übergänge erfolgen von Ligand zu Zentralteilchen $\text{L} \rightarrow \text{M}$, von Metall zu Metall $\text{M} \rightarrow \text{M}$ und von Zentralteilchen zu Ligand $\text{M} \rightarrow \text{L}$.

Übergang $\text{L} \rightarrow \text{M}$: Ein Elektron des Liganden wird aus einem besetzten in ein energetisch niedrigeres, leeres oder teilweise besetztes Molekülorbital MO angeregt. Es überwiegen bei CT Absorptionen symmetrieeerlaubte Übergänge, d.h. Elektronendonator und Akzeptor besitzen die gleiche Symmetrie. Ein Beispiel hierfür ist das bereits angesprochenen Permanganation.

Übergang $\text{M} \rightarrow \text{M}$: Tritt in Verbindungen auf, die Metalle in verschiedenen Oxidationsstufen enthalten, wie zum Beispiel Berliner Blau $\text{Fe}_4^{+III}[\text{Fe}^{+II}(\text{CN})_6]_3$. Es erfolgt (im Berliner Blau) der Übergang von low spin Fe(III) zu high spin Fe(II).

Übergang $\text{M} \rightarrow \text{L}$: Aus einem am Metall lokalisierten, besetzten MO (z.B. einem d-Orbital) erfolgt die Anregung eines Elektrons in ein höheres, leeres MO mit Ligandencharakter (z.B. ein antibindendes π MO π^* gleicher Symmetrie).

Siehe auch Riedel S. 703

2.6 Tetraederische Komplexe

Tetraederische Komplexe besitzen eine Aufspaltung Δ_T , die nur $4/9$ der Oktaederaufspaltung ist: $\Delta_T = 4/9 \Delta_O$. Wird die Annäherung der Liganden betrachtet, so bilden die d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} -Orbitale das e_g Niveau und die d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ Orbitale das t_{2g} Niveau. Die Aufspaltung ist Umkehr der Aufspaltung im Oktaederfeld. Bedingt durch die sehr kleine Aufspaltung sind alle tetraederischen Komplexe high spin Komplexe.

2.7 Quadratisch planare Koordination

Quadratisch planare Koordinationen treten vorwiegend bei Zentralteilchen mit d^8 Konfiguration auf. Sie sind alle diamagnetisch und low spin Komplexe. Bedingt durch das Fehlen der Liganden in z-Richtung, ist das d_{z^2} Orbital nun energetisch am günstigsten und das $d_{x^2-y^2}$ Orbital am ungünstigsten. Die Aufspaltungsreihenfolge ist $d_{x^2-y^2} - d_{xy} - d_{xz} / d_{yz} - d_{z^2}$, wobei d_{xz} / d_{yz} entartet sind und der Abstand zwischen $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} gerade Δ_O entspricht.

2.8 Jahn - Teller Effekt

Auf Grund der Wechselwirkungen zwischen Liganden und d-Elektronen, kommt es zur Bildung von verzerrten koordinationspolyedern. Mit der Verzerrung ist eine energetische Erniedrigung verbunden. Das Jahn Teller Theorem lautet:

Jedes nicht lineare Molekülsystem ist in einem entarteten elektronischen Zustand instabil und spaltet den entarteten Zustand durch Erniedrigung der Symmetrie energetisch auf.

Bei einem Oktaeder kommt es bei d^4 high spin, d^9 high spin und d^7 low spin zu einer Verzerrung entlang der z-Achse, wodurch alle Orbitale mit einer z-Komponente nunmehr günstiger liegen.

3 Molecular Orbital Theorie und Komplexe

Jeder Ligand, dessen Elektronendichte in Richtung der Liganden am Größten ist, ist in der Lage mit zwei Elektronen eine σ Bindung zu bilden. Im Oktaeder existieren somit 6 σ Bindungen. Die d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} Orbitale können nur zu π Bindungen herangezogen werden und sind im oktaedrischen Komplex bindend oder nicht bindend.

Die MOs π_{xy} , π_{xz} und π_{yz} entsprechen den t_{2g} Orbitalen und die MOs $\sigma_{x^2-y^2}^*$ und $\sigma_{z^2}^*$ den e_g Orbitalen im oktaedrischen Ligandenfeld. Der Absand zwischen ihnen ist gerade Δ_O .

3.1 π Bindungen

Die d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} Orbitale sind in der Lage mit Liganden π Bindungen einzugehen. Diese π Bindungen können entweder von den p-Orbitalen, wie bei Cl^- , oder bei mehratomigen MOs, wie bei CO oder CN^- , von bindenden π Orbitalen π^b oder antibindenden π Orbitalen π^* stammen. Es existieren zwei Grenzfälle der π Bindung.

3.1.1 Dative π Bindung: Ligand \rightarrow Metall

Liganden- π -Orbitale sind besetzt und liegen energetisch niedriger als die $d\pi$ -Orbitale der Metallionen. Es wird Ladung im π^b vom Liganden zum Metall übertragen. Δ wird dadurch verkleinert.

3.1.2 Dative π Bindung: Metall \rightarrow Ligand

Liganden- π -Orbitale sind unbesetzt und liegen daher energetisch höher als die $d\pi$ -Orbitale der Metallionen, welche durch die π -Bindung stabilisiert werden. Sie erhalten Ligandencharakter. Es wird Elektronendichte vom Metall abgezogen und Δ dadurch vergrößert.

3.2 Herleitung der Spektrochemische Reihe

Die spektrochemische Reihe lässt sich über das MO Modell erklären. Die Fähigkeit π -Bindungen einzugehen steht in Verbindung mit der Stellung in der Reihe. Gute σ Donatoren sind NH_3 und NR_3 . Sie sind schwache Liganden, d.h. sie übertragen keine Elektronendichte auf das Zentralatom und verursachen daher eine mittlere bis kleine Aufspaltung.

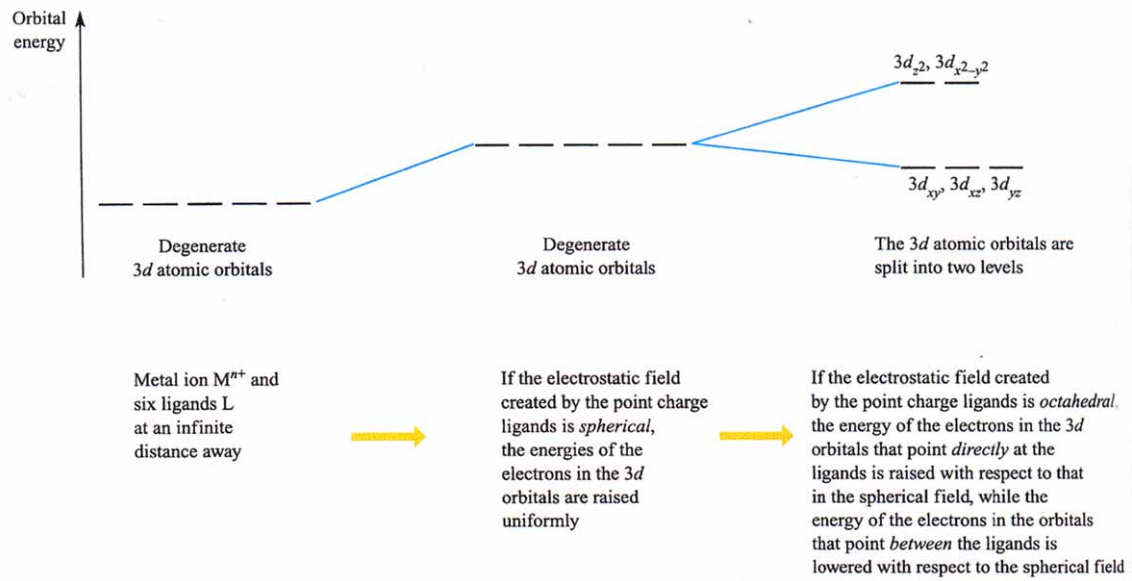
Schwache π Donatoren, wie OH^- und F^- , und starke π Donatoren, wie I^- , Br^- und Cl^- , stellen Elektronendichte $\text{L} \rightarrow \text{M}$ zur Verfügung und verursachen damit eine mittlere bis sehr kleine Aufspaltung.

Gute Akzeptorliganden, wie CO und CN^- , sind zu starken π Bindungen $\text{M} \rightarrow \text{L}$ fähig. Sie ziehen Elektronendichte ab und verursachen somit eine größere Aufspaltung.

3.2.1 Zweiatomige Liganden

Zweiatomige Liganden, wie CO und CN^- , besitzen besetzte π^b und unbesetzte π^* Orbitale. Sie sind in der Lage $\text{L} \rightarrow \text{M}$ und $\text{M} \rightarrow \text{L}$ einzugehen, wobei letzteres als *Rückbindung* bezeichnet wird. Je stärker die σ -Bindung, desto mehr Elektronendichte wird am Zentralatom konzentriert, desto größer ist die Tendenz zur Rückbindung. Durch die Rückbindung wiederum werden die $d\pi$ -MOs stabilisiert. Durch die σ Bindung werden $\sigma_{x^2-y^2}^*$ und $\sigma_{z^2}^*$ Orbitale destabilisiert. Dadurch wird Δ größer.

4 Abbildungen

Abbildung 2: Abspaltung im Oktaederfeld: *Inorganic Chemistry* S.

MO eines oktaedrischen Komplexes

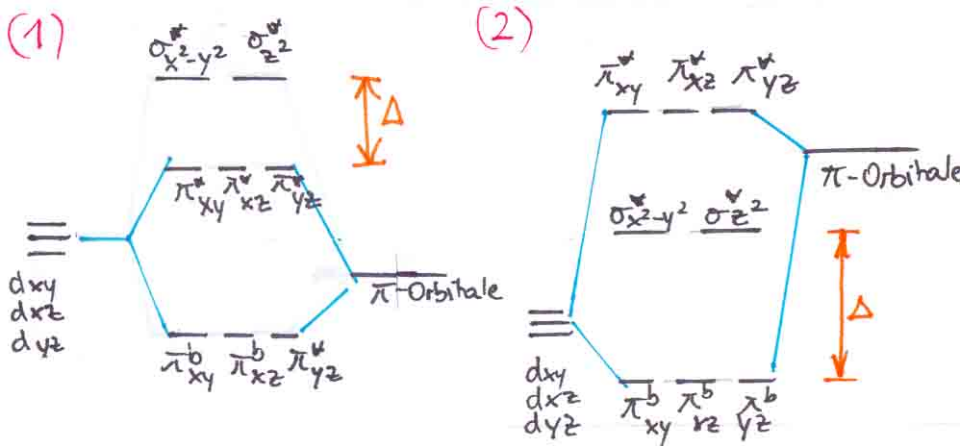
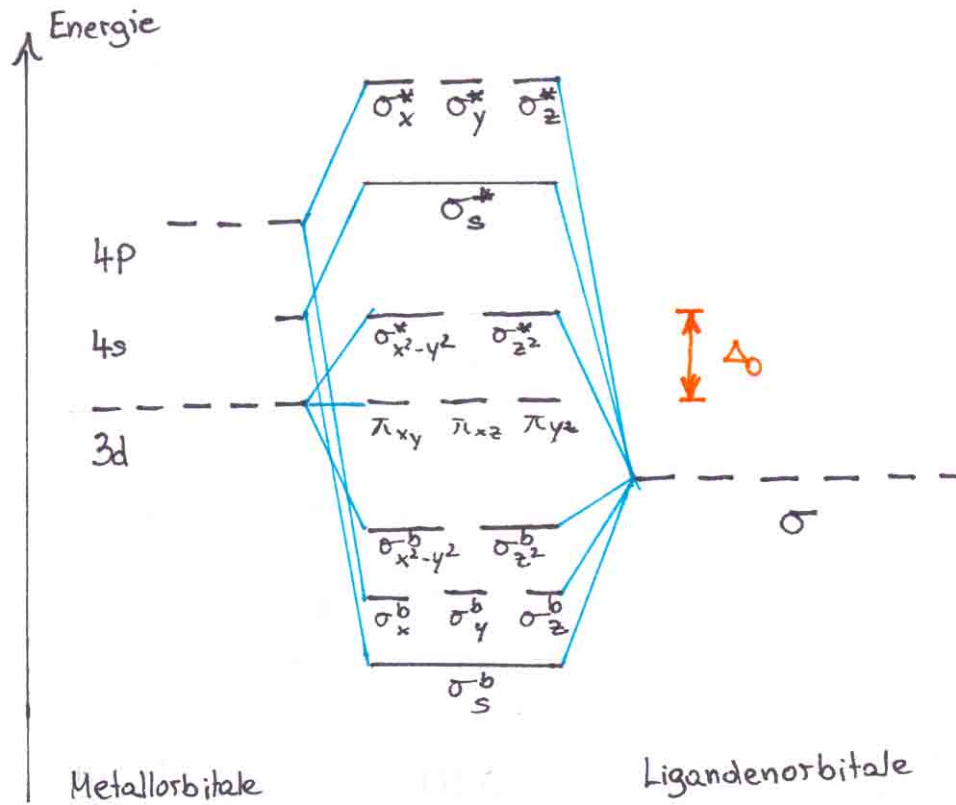


Abbildung 3: MO eines oktaedrischen Komplexes